

Prévention des risques mécaniques et physiques

Études et recherches

RAPPORT R-925



Étude sur le vieillissement, la dégradation et la durée de vie des équipements de protection contre les chutes Cordes d'assurance

*Carlos Arrieta
André Lan
Phuong Nguyen-Tri
Toan Vu-Khanh*



Solidement implanté au Québec depuis 1980, l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) est un organisme de recherche scientifique reconnu internationalement pour la qualité de ses travaux.

NOS RECHERCHES *travaillent pour vous !*

Mission

Contribuer, par la recherche, à la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles ainsi qu'à la réadaptation des travailleurs qui en sont victimes;

Assurer la diffusion des connaissances et jouer un rôle de référence scientifique et d'expertise;

Offrir les services de laboratoires et l'expertise nécessaires à l'action du réseau public de prévention en santé et en sécurité du travail.

Doté d'un conseil d'administration paritaire où siègent en nombre égal des représentants des employeurs et des travailleurs, l'IRSST est financé par la Commission des normes, de l'équité, de la santé et de la sécurité du travail.

Pour en savoir plus

Visitez notre site Web ! Vous y trouverez une information complète et à jour. De plus, toutes les publications éditées par l'IRSST peuvent être téléchargées gratuitement. www.irsst.qc.ca

Pour connaître l'actualité de la recherche menée ou financée par l'IRSST, abonnez-vous gratuitement au magazine *Prévention au travail*, publié conjointement par l'Institut et la CNESST. Abonnement : preventionautravail.com

Dépôt légal

Bibliothèque et Archives nationales du Québec
2016
ISBN : 978-2-89631-883-4 (PDF)
ISSN : 0820-8395

IRSST - Direction des communications
et de la valorisation de la recherche
505, boul. De Maisonneuve Ouest
Montréal (Québec)
H3A 3C2
Téléphone : 514 288-1551
publications@irsst.qc.ca
www.irsst.qc.ca
© Institut de recherche Robert-Sauvé
en santé et en sécurité du travail,
Juin 2016

Prévention des risques mécaniques et physiques

Études et recherches

RAPPORT R-925

Étude sur le vieillissement, la dégradation et la durée de vie des équipements de protection contre les chutes Cordes d'assurance

Avis de non-responsabilité

L'IRSST ne donne aucune garantie relative à l'exactitude, la fiabilité ou le caractère exhaustif de l'information contenue dans ce document. En aucun cas l'IRSST ne saurait être tenu responsable pour tout dommage corporel, moral ou matériel résultant de l'utilisation de cette information.

Notez que les contenus des documents sont protégés par les législations canadiennes applicables en matière de propriété intellectuelle.

*Carlos Arrieta¹, André Lan²,
Phuong Nguyen-Tri¹, Toan Vu-Khanh¹*

*ETS¹
IRSST²*

Cliquez recherche
www.irsst.qc.ca



Cette publication est disponible
en version PDF
sur le site Web de l'IRSST.

ÉVALUATION PAR DES PAIRS

Conformément aux politiques de l'IRSST, les résultats des travaux de recherche publiés dans ce document ont fait l'objet d'une évaluation par des pairs.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient Dre Karina Inaekyan, de l'École de technologie supérieure (ÉTS), et Mme Mélina Hamdine, de Polytechnique Montréal, pour leur aide lors de la réalisation des essais de caractérisation physico-chimique. Les auteurs voudraient de même exprimer leur reconnaissance envers M. Benoit Thibert, M. Stéphane Bilodeau et Mme Liseth Figueroa pour leur patience et leur aide lors de la réalisation des essais de rupture de cordes en traction chez Cordages Barry, ainsi qu'à la professeure Nicole Demarquette de l'ÉTS pour les idées qu'elle a apportées lors des nombreux échanges que nous avons eus avec elle.

SOMMAIRE

Parmi tous les accidents professionnels, les chutes de hauteur revêtent une importance particulière en raison non seulement des coûts élevés d'indemnisation qui en découlent, mais surtout du taux élevé des lésions graves ou mortelles qui y est associé. Les règlements en matière de sécurité professionnelle au Québec stipulent qu'il faut protéger les travailleurs lorsqu'ils sont exposés à un risque de chute d'une hauteur de trois mètres ou plus. Si l'élimination à la source des risques ou la pose des protections collectives ne sont pas réalisables, l'une des mesures disponibles contre les chutes de hauteur est le port d'un système individuel d'arrêt de chute (SIAC) composé, entre autres, d'un harnais pour la préhension du corps, d'un système de liaison fait d'une longe et d'un absorbeur d'énergie, et d'un ancrage. Afin de permettre la mobilité verticale du travailleur, cet ancrage est généralement une corde d'assurance verticale. Ces cordes sont fabriquées à partir de fibres polymères dont la performance peut être altérée lors des expositions prolongées aux agents de vieillissement environnementaux tels que le rayonnement ultraviolet (UV) et l'humidité. Malgré l'importance capitale que représentent ces cordes lors de l'arrêt d'une chute, la façon dont leur résistance mécanique change avec le temps d'utilisation est souvent méconnue et les critères de désuétude utilisés manquent de fondement scientifique.

Ce projet porte sur l'effet des expositions prolongées aux intempéries sur les propriétés de certaines cordes d'assurance verticales, notamment sur leur résistance mécanique. Sept types de cordes ont été étudiés : kernmantle, multiline, polyamide, polyester, polyéthylène, polypropylène et polysteel^{MD}. Les cordes ont été soumises au vieillissement accéléré en chambre environnementale en laboratoire et au vieillissement naturel statique (soleil et intempéries, mais sans utilisation). Au bout de 6, 12, 18 et 24 mois d'exposition naturelle, des essais de caractérisation mécanique et physico-chimique ont été effectués afin de suivre l'évolution des propriétés des cordes. Le but ultime de ce projet est de construire un modèle validé expérimentalement (équation logistique) pour extrapoler la résistance du matériau en fonction de la durée d'exposition environnementale.

La caractérisation physico-chimique des cordes, dont on a besoin pour déceler les différents mécanismes de vieillissement, a été axée sur l'identification des possibles changements concernant la structure chimique des fibres polymères qui les composent, notamment en ce qui a trait à la masse molaire. Dans ce but, des analyses par spectroscopie infrarouge ont été réalisées afin de repérer l'apparition de nouvelles bandes d'absorption qui sont souvent reliées à des réactions d'oxydation se produisant à la suite des processus de coupures de chaîne de polymère, ainsi que des essais de rhéologie ou de viscosimétrie capillaire visant à estimer la viscosité du polymère fondu ou en solution. La viscosité est reliée à la masse molaire chez les polymères. De même, des analyses par calorimétrie différentielle à balayage ont été effectuées pour évaluer l'impact des traitements de vieillissement sur la cristallinité des fibres polymères, ainsi que des inspections visuelles et des analyses de microscopie électronique à balayage afin d'évaluer les éventuelles modifications de la morphologie des fibres dues aux traitements de vieillissement. La caractérisation mécanique des cordes a été faite en fonction des résultats des tests de rupture en traction en choisissant la force de rupture comme variable dépendante en conformité avec les normes applicables et les pratiques courantes dans l'industrie.

Les essais de rupture effectués sur les cordes soumises à des traitements de vieillissement montrent que, parmi les cordes étudiées, le kernmantle exhibe le meilleur comportement en

termes de rétention de résistance mécanique. La remarquable tenue du kernmantle face au vieillissement peut être attribuée à sa construction gaine-âme. Le polypropylène (PP) et le polysteel^{MD}, en revanche, offrent une piètre performance à la suite des traitements de vieillissement. Les essais de caractérisation physico-chimique des cordes après le vieillissement ont révélé que le polypropylène et le polysteel^{MD} ont subi un processus généralisé d'oxydation qui, dans le cas du PP, conduit à une diminution sensible de la masse molaire des fibres polymères. Les cordes en multiligne, en polyamide et en polyester subissent une perte modérée de résistance mécanique, alors que l'effet des traitements de vieillissement sur la résistance des cordes en polyéthylène est presque négligeable, malgré qu'elles affichent une valeur de résistance mécanique initiale qui ne rencontre pas les critères de résistance minimale stipulés par les normes. Les cordes en polyamide ont éprouvé une réduction de leur longueur qui pourrait être attribuable à une densification du matériau. Les essais de caractérisation montrent que les cordes faites en polyoléfines (PE, PP et leurs copolymères) ne sont pas des options convenables lors du choix du matériau des cordes d'assurance verticale.

À l'exception du kernmantle, toutes les courbes de résistance mécanique en fonction du temps d'exposition en plein air ont été modélisées de façon satisfaisante à l'aide de l'équation logistique. Selon les paramètres du modèle pour chaque corde, les résistances résiduelles théoriques des cordes en multiligne et en polyester ne tomberont pas au-dessous du seuil minimal de 27 kN même si elles sont exposées aux intempéries pendant une très longue période (5 ans et plus) alors que les cordes en polyamide, polypropylène et polysteel atteignent le seuil minimal de 27 kN au bout de 4, 0,5 et 1 ans respectivement.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS.....	I
SOMMAIRE	III
TABLE DES MATIERES	V
LISTE DES TABLEAUX	IX
LISTE DES FIGURES.....	XI
LISTE DES SIGLES, ACRONYMES ET ABRÉVIATIONS.....	XV
1. INTRODUCTION.....	1
1.1 Problématique	1
1.2 Aspects réglementaires et normatifs	3
1.3 État des connaissances.....	4
1.3.1 Définition de vieillissement	4
1.3.1.1 Vieillissement physique	4
1.3.1.2 Vieillissement chimique.....	5
1.3.2 Effet du vieillissement sur les propriétés des polymères	8
1.3.3 Vieillissement chimique des polymères visés par cette étude	8
1.3.4 Vieillissement des cordes d'assurance verticales	13
1.3.5 Défaillance mécanique de fibres polymères et le rôle de la rupture de chaînes macromoléculaires	14
2. OBJECTIFS DE LA RECHERCHE.....	17
3. MATÉRIAUX ET MÉTHODOLOGIE.....	19
3.1 Matériaux.....	19
3.2 Traitements de vieillissement.....	21
3.2.1 Traitement de vieillissement naturel.....	21
3.2.2 Traitement de vieillissement accéléré.....	22
3.2.3 Essais de traction des cordes.....	23
3.3 Essais de caractérisation physico-chimique.....	24
3.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	24

3.3.2	Analyses par calorimétrie différentielle à balayage.....	25
3.3.3	Diffraction des rayons X.....	26
3.3.4	Rhéologie.....	27
3.3.5	Microscopie électronique à balayage.....	27
3.4	Analyses statistiques.....	27
4.	RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	29
4.1	Essais mécaniques sur les cordes vieilles naturellement.....	29
4.1.1	Polyamide.....	31
4.1.2	Multiline.....	32
4.1.3	Polyester.....	33
4.1.4	Polypropylène.....	33
4.1.5	Polyéthylène.....	34
4.1.6	Polysteel ^{MD}	35
4.1.7	Kernmantle.....	36
4.2	Essais mécaniques sur les cordes vieilles en laboratoire.....	37
4.3	Caractérisation physico-chimique des fibres vieilles naturellement ou en laboratoire	39
4.3.1	Fibres de polyester (PET).....	40
4.3.1.1	Analyses par spectroscopie IRTF.....	40
4.3.1.2	Analyses par calorimétrie différentielle à balayage.....	41
4.3.2	Fibres de polyamide (PA6).....	42
4.3.2.1	Analyses par calorimétrie différentielle à balayage.....	43
4.3.2.2	Analyses de diffraction des rayons X.....	43
4.3.2.3	Analyses par spectroscopie IRTF.....	45
4.3.3	Fibres de polyéthylène (PE).....	46
4.3.3.1	Analyses par spectroscopie IRTF.....	47
4.3.3.2	Essais de rhéologie.....	49
4.3.3.3	Analyses par microscopie électronique à balayage.....	51
4.3.3.4	Analyses par calorimétrie différentielle à balayage.....	51
4.3.4	Fibres de polypropylène (PP).....	52
4.3.4.1	Analyses par spectroscopie IRTF.....	52
4.3.4.2	Essais de rhéologie.....	55
4.3.4.3	Analyses par microscopie électronique à balayage (MEB).....	56
4.3.4.4	Analyses par calorimétrie différentielle à balayage.....	57
4.3.5	Fibres de polysteel ^{MD}	58
4.3.5.1	Analyses par spectroscopie IRTF.....	58
4.3.5.2	Essais de rhéologie.....	59
4.3.5.3	Analyses par calorimétrie différentielle à balayage.....	60
4.4	Relation entre la dégradation tinctoriale (décoloration) et la réduction des propriétés mécaniques dues au vieillissement.....	61
4.5	Relation entre le vieillissement environnemental accéléré et naturel.....	61

4.6	Application du modèle d'Arrhenius à des structures complexes telles que les cordes	62
4.7	Modélisation mathématique de l'effet du traitement de vieillissement naturel sur la force de rupture des cordes étudiées	63
5.	CONCLUSIONS.....	69
6.	REMARQUES ET RECOMMANDATIONS.....	73
	BIBLIOGRAPHIE.....	75

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Cordes visées par cette étude et leurs caractéristiques.....	20
Tableau 2. Conditions d'exposition retenues pour le traitement de vieillissement accéléré.	23
Tableau 3. Résumé des résultats des tests de force de rupture pour l'ensemble des cordes étudiées.....	30
Tableau 4. Force et élongation à la rupture des cordes en polyester et en polyamide, vieilles en laboratoire.	37
Tableau 5. Paramètres de la fonction de Carreau pour les données de rhéologie du PE.	50
Tableau 6. Paramètres utilisés pour l'interpolation des données rhéologiques des fibres de PP à l'état fondu à l'aide de la fonction de Carreau.	55
Tableau 7. Paramètres de la fonction de Carreau pour les données de rhéologie du polysteel ^{MD}	59
Tableau 8. Paramètres de l'équation logistique obtenus par régression des moindres carrés.	64
Tableau 9. Durée de vieillissement critique calculée au moyen de l'équation logistique.	68
Tableau 10. Classement des cordes vieilles.....	70

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Système individuel d'arrêt de chute. Tirée de [4].	2
Figure 2. Schéma de la photolyse de la liaison amide dans un polyamide aromatique.	5
Figure 3. Schéma de réactions intramoléculaires. Tirée de [15].	6
Figure 4. Formation de radicaux peroxy et de radicaux primaires lors de l'oxydation d'un polymère. Tirée de [15].	7
Figure 5. Schéma illustrant la formation des radicaux macroalkoxy. Tirée de [15].	9
Figure 6. Mécanisme d'oxydation des polyoléfines. Tirée de [17].	10
Figure 7. Processus de scission du type Norrish (I et II).	11
Figure 8. Formation de groupements d'imides à partir d'amides aliphatiques.	13
Figure 9. Schéma du modèle de fibre proposé par Peterlin. Tirée de [39].	15
Figure 10. Représentation du mécanisme de rupture proposé par Zhurkov et ses collègues. (1) Chaînes qui se cassent en raison d'une contrainte élevée, (2) formation de radicaux au bout des chaînes, (3) réaction radicalaire qui conduit à la formation de radicaux dans le squelette macromoléculaire, (4) rupture de la chaîne contenant le radical et retour à l'étape (3), (5) les étapes précédentes se reproduisent pour aboutir à la formation d'une sous-microcraquelure. Radical en bout de chaîne; Radical dans le squelette macromoléculaire; groupement en bout de chaîne stable. Tirée de [39].	15
Figure 11. Ensemble des cordes étudiées.	19
Figure 12. Construction à trois torons torsadés. Tirée de [42].	21
Figure 13. Construction des cordes kernmantle. Tirée de [42].	21
Figure 14. Ensemble des cordes exposées aux intempéries sur le toit d'un bâtiment à l'ÉTS.	22
Figure 15. Chambre de vieillissement à lampes de Xénon.	23
Figure 16. Banc d'essai normalisé de la compagnie Cordages Barry.	24
Figure 17. Diffractomètre utilisé pour les essais de diffraction des rayons X.	26
Figure 18. Force de rupture et allongement à la rupture en fonction de la durée du vieillissement, pour le polyamide (moyenne et écart-type).	31
Figure 19. Force de rupture et allongement à la rupture en fonction de la durée du vieillissement, pour le multiliné (moyenne et écart-type).	32
Figure 20. Force de rupture et allongement à la rupture en fonction de la durée du vieillissement, pour le polyester (moyenne et écart-type).	33
Figure 21. Force de rupture et allongement à la rupture en fonction de la durée du vieillissement, pour le polypropylène (moyenne et écart-type).	34

Figure 22. Force de rupture et allongement à la rupture en fonction de la durée du vieillissement, pour le polyéthylène (moyenne et écart-type).	35
Figure 23. Force de rupture et allongement à la rupture en fonction de la durée du vieillissement, pour le polysteel ^{MD} (moyenne et écart-type).	36
Figure 24. Force de rupture et allongement à la rupture en fonction de la durée du vieillissement, pour le kernmantle (moyenne et écart-type).	37
Figure 25. Force de rupture des cordes en polyester vieilles naturellement et en laboratoire (moyenne et écart-type).	38
Figure 26. Force de rupture des cordes en polyamide vieilles naturellement et en laboratoire (moyenne et écart-type).	39
Figure 27. Spectres du PET à différentes durées de vieillissement. La nouvelle bande d'absorption est encerclée.	41
Figure 28. Thermogrammes du PET à diverses étapes du traitement de vieillissement. Le nouveau maximum qui apparaît après 12 mois de vieillissement est encerclé.	42
Figure 29. Comparaison de la longueur d'une corde en polyamide à l'état neuf (en bas) et après six mois de vieillissement naturel (en haut).	42
Figure 30. Thermogrammes du PA6 non vieilli et après six mois de vieillissement naturel.	43
Figure 31. Profils de diffraction des fibres de PA6 avant et après vieillissement naturel.	44
Figure 32. Spectre infrarouge du PA6 à plusieurs étapes du vieillissement naturel.	46
Figure 33. Spectre infrarouge des fibres de PE non vieilli et après 6 et 12 mois de vieillissement naturel.	47
Figure 34. Attribution de bandes d'absorption pour le PE vieilli 720 heures en laboratoire.	48
Figure 35. Comparaison de la région hydroxyle du spectre pour le PE non vieilli et vieilli 720 heures en laboratoire.	48
Figure 36. Viscosité à l'état fondu en fonction du taux de cisaillement pour les fibres de PE à différentes durées de vieillissement en laboratoire. L'interpolation par la fonction de Carreau a été ajoutée.	49
Figure 37. Réaction d'estérification.	50
Figure 38. Clichés en MEB : a) Fibre de PE non vieilli, b) Fibre de PE vieilli en laboratoire pendant 720 heures.	51
Figure 39. Thermogrammes pour les fibres de PE pour différentes durées de vieillissement. L'enthalpie de fusion de chaque pic est indiquée.	52
Figure 40. Comparaison de la région carbonyle du spectre du PP à l'état non vieilli et après 6 et 12 mois de vieillissement.	53
Figure 41. Comparaison de la région carbonyle du spectre infrarouge du PP à plusieurs durées de vieillissement en laboratoire.	54
Figure 42. Déconvolution de la bande observée dans le spectre du PP vieilli en laboratoire pendant 720 h.	54

Figure 43. Viscosité à l'état fondu en fonction du taux de cisaillement pour les fibres de PP non vieilles et vieilles pendant 360 h en laboratoire. L'interpolation par la fonction de Carreau a été ajoutée.	55
Figure 44. Mécanisme de dégradation des fibres de PP lors de l'exposition en plein air.	56
Figure 45. Clichés de MEB des fibres de PP : a) après 720 h de vieillissement en laboratoire, b) non vieilles.....	56
Figure 46. Comparaison du teint des cordes de PP non vieilles (haut) et vieilles naturellement pendant 18 mois (bas).	57
Figure 47. Thermogrammes pour les fibres de PP non vieilles et vieilles pendant 360 et 720 heures en laboratoire. Les épaulements à basses températures, apparus pendant le traitement de vieillissement, sont encerclés.....	57
Figure 48. Spectres infrarouges des fibres de polysteel ^{MD} à plusieurs durées de vieillissement naturel.	58
Figure 49. Viscosité à l'état fondu en fonction du taux de cisaillement pour les fibres de polysteel ^{MD} . L'interpolation par la fonction de Carreau a été ajoutée.....	59
Figure 50. Thermogrammes du polysteel ^{MD} à plusieurs stades de vieillissement.	60
Figure 51. Force de rupture en fonction de la durée de vieillissement et son modèle correspondant pour les cordes en polyamide.	64
Figure 52. Force de rupture en fonction de la durée de vieillissement et son modèle correspondant pour les cordes en multiline.	65
Figure 53. Force de rupture en fonction de la durée de vieillissement et son modèle correspondant pour les cordes en polyester.	65
Figure 54. Force de rupture en fonction de la durée de vieillissement et son modèle correspondant pour les cordes en polypropylène.....	66
Figure 55. Force de rupture en fonction de la durée de vieillissement et son modèle correspondant pour les cordes en polyéthylène.	66
Figure 56. Force de rupture en fonction de la durée de vieillissement et son modèle correspondant pour les cordes en polysteel ^{MD}	67
Figure 57. Schéma illustrant les conclusions tirées des essais de caractérisation physico-chimique.....	71

LISTE DES SIGLES, ACRONYMES ET ABRÉVIATIONS

ANSI	American National Standards Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials (maintenant connu sous le nom de ASTM International)
A.U.	Arbitrary units (Unités arbitraires)
CI	Cordage Institute
CNAMTS	Caisse nationale de l'assurance maladie des travailleurs salariés
CSA	Canadian Standards Association
CNESST	Commission des normes, de l'équité, de la santé et de la sécurité du travail
CSTC	Code de sécurité pour les travaux de construction
ÉPI	Équipement de protection individuelle
IRSST	Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail
IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (<i>Fourier transform infrared spectrometer</i>)
MEB	Microscopie électronique à balayage
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
PA/PA6	Polyamide/Polyamide 6
PE	Polyéthylène
PET	Téréphtalate de polyéthylène [Poly(éthylène téréphtalate)]
PP	Polypropylène
RPE	Résonance paramagnétique électronique (<i>Electron spin resonance</i> , ESR)
RSST	Règlement sur la santé et la sécurité du travail
RTA	Réflexion totale atténuée (<i>Attenuated total reflectance</i> , ATR)
SIAC	Système individuel d'arrêt de chute
TTM	<i>Taut tie molecules</i>
UV	Ultraviolet

1. INTRODUCTION

1.1 Problématique

Les règlements en vigueur au Québec relatifs à la protection contre les chutes de hauteur stipulent qu'il faut protéger le travailleur exposé à un risque de chute de trois mètres ou plus alors que l'Occupational Safety and Health Administration (OSHA) des États-Unis recommande de protéger le travailleur à partir de 1,8 m [[1], [2], [3]]. La stratégie de prévention des chutes vise, dans l'ordre :

- À empêcher la chute en éliminant les risques à la source, sinon;
- À prévenir ou à limiter la chute par des protections collectives ou des surfaces de recueil, sinon;
- À protéger le travailleur par un système individuel d'arrêt de chute (SIAC).

Le SIAC est constitué essentiellement d'un harnais pour la préhension du corps, d'un système de liaison et d'un ancrage, compatibles et conformes aux normes et règlements en vigueur (figure 1) [4]. Lors de l'utilisation d'un SIAC, il est très important de vérifier que le dégagement disponible est suffisant pour s'assurer que le travailleur ne heurte pas le plancher ou tout obstacle sur le plancher lors de la chute. Le point d'ancrage peut être fixe ou mobile comme une corde d'assurance verticale pour la mobilité verticale ou une corde d'assurance horizontale pour la mobilité horizontale. Toutefois, la performance de ce type d'ancrage est susceptible de changer au cours de son utilisation à la suite des processus de dégradation chimique. Ceux-ci peuvent être déclenchés par des éléments tels que le rayonnement solaire, les températures élevées ou la présence d'humidité. Cela peut mener à des situations où, au bout d'une exposition prolongée aux intempéries, le niveau de protection réelle offert par une corde d'assurance verticale ne rencontre plus les exigences prévues par les normes de sécurité. Bien entendu, une telle situation, va au détriment de la sécurité du travailleur qui utilise cette corde.

Au Québec, 14 % des accidents de travail et 21 % des décès survenus pendant l'année 2009 sont attribuables aux chutes de hauteur [[5], [6]]. De même, pour la période 2005-2011, le nombre total d'accidents mortels reliés aux chutes de hauteurs est de 55 [7], tandis que ces chutes ont causé 700 accidents et trois décès en 2013 [8]. Les chutes de hauteur sont aussi coûteuses du point de vue monétaire, car le montant des indemnités versées par la Commission des normes, de l'équité, de la santé et de la sécurité du travail (CNESST) aux travailleurs victimes de lésions causées par les chutes de hauteur et aux sauts à un niveau inférieur est plus élevé que le coût moyen associé aux autres types de lésions [9]. Les secteurs les plus touchés par ce type d'accidents sont les télécommunications, la construction de bâtiments et les travaux en génie civil [9]. Les statistiques montrent que les chutes de hauteur et les sauts à un niveau inférieur représentent une source importante de risque d'accident dont les conséquences sont fréquemment très coûteuses en termes de montant d'indemnisation, de diminution de la productivité et surtout de perte de qualité de vie pour le travailleur qui en est victime. En France, la Caisse nationale de l'assurance maladie des travailleurs salariés (CNAMTS) estime que, même s'il ne s'agit pas de la première cause d'accidents de travail, les chutes de hauteur donnent lieu à plus de lésions graves et mortelles que n'importe quel autre type d'accident professionnel [10].

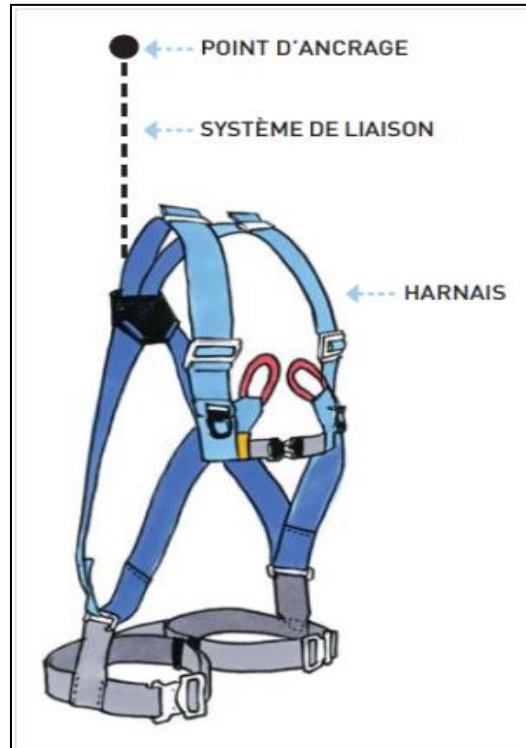


Figure 1. Système individuel d'arrêt de chute. Tirée de [4].

La protection contre les chutes de hauteur repose principalement sur la bonne performance des équipements de protection au moment de l'accident. À cette fin, il est primordial de pouvoir disposer de critères fiables pour s'assurer que ces équipements sont sécuritaires pendant toute leur durée de vie en service afin de prévenir et d'éviter des lésions entraînant de lourds coûts tant du point de vue financier qu'humain. Pour les cordes d'assurance, les critères de désuétude existants sont plutôt des consignes de bon sens et de bonne pratique des fabricants qui n'ont jamais été validés scientifiquement. Les fabricants de cordes recommandent le retrait de celles-ci au bout de 5 à 10 ans de service selon le type de cordes. Les cordes d'assurance n'étant soumises à des sollicitations mécaniques que lors de l'arrêt d'une chute accidentelle, il est difficile de suivre leur résistance mécanique régulièrement en fonction du temps d'utilisation.

Lors d'une chute accidentelle, la bonne performance de la corde d'assurance est importante parce qu'elle fait la différence entre l'arrêt de la chute et un accident grave, voire mortel. Une étude réalisée par l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) sur des échantillons de cordes saisies lors des inspections sur de nombreux chantiers du Québec [11] a mis en évidence que la plupart de cordes d'assurance faites de nylon et de polyester utilisées par les travailleurs au moment de l'étude ne remplissaient plus les critères de résistance à la rupture tels que stipulés par les normes canadiennes en vigueur [12]. Il est donc nécessaire que les secteurs touchés par cette problématique se dotent d'un outil plus efficace pour prédire le temps de service d'une corde d'assurance. À cette fin, ce projet de recherche vise à acquérir et à approfondir les connaissances à l'égard des différents phénomènes chimiques et physiques qui sont à l'origine de la perte progressive de résistance mécanique lors de l'exposition prolongée aux intempéries des matériaux synthétiques utilisés dans la fabrication de cordes d'assurance.

L'aboutissement du projet vise à formuler un modèle mathématique validé expérimentalement pour prédire le comportement mécanique des cordes étudiées en fonction du temps d'utilisation.

Les critères de désuétude existants sont plutôt des consignes qui reposent sur le bon sens et les bonnes pratiques et qui n'ont jamais été validés scientifiquement. Face à cette lacune et en réponse aux nombreuses demandes d'information relatives à la durée de vie des cordes d'assurance, il y a un besoin évident de mieux comprendre les mécanismes de vieillissement des fibres synthétiques qui composent ces cordes et de déterminer une corrélation entre le vieillissement et la dégradation de leurs propriétés mécaniques afin établir des critères de désuétude fiables. Dès lors, un des objectifs de la présente étude vise à établir des critères de désuétude validés expérimentalement, qui permettront aux travailleurs de déterminer à quel moment ils devront mettre au rebut des cordes d'assurance en apparence correctes mais qui, dans les faits, sont devenues non sécuritaires. Les fabricants pourront également se servir de ces critères pour améliorer la durée de vie des cordes synthétiques.

1.2 Aspects réglementaires et normatifs

Comme mentionné dans la section précédente, la défaillance des cordes d'assurance verticales lors d'une chute d'un travailleur entraîne dans la plupart des cas des lésions sérieuses, voire mortelles. Devant cette situation, les organismes responsables de la santé et de la sécurité du travail au Canada et ailleurs ont promulgué des normes décrivant les exigences minimales que les cordes d'assurance doivent remplir en matière de protection contre les chutes de hauteur. Au Québec, dans le cadre des normes et règlements au sujet de la protection contre les chutes de hauteur, on dispose des éléments suivants :

- Loi sur la santé et la sécurité du travail (LSST);
- Code de déontologie des ingénieurs c. I-9, r.6;
- Règlement sur la santé et la sécurité du travail (RSST) S-2.1, r. 13;
- Code de sécurité pour les travaux de construction (CSTC) S-2.1, r. 4;
- Normes CAN/CSA Z259 sur la protection contre les chutes de hauteur.

Aux États-Unis, les exigences que doivent respecter les cordes d'assurance verticales en matière de sécurité sont consignées dans la norme OSHA *Fall Protection Standard* (29 CFR 1926 Sous-partie M). La contrepartie européenne des normes OSHA et Canadian Standards Association (CSA) est l'ensemble de normes EN 353 à 795. Leur portée ne se borne pas aux cordes d'assurance verticales, car on y retrouve les exigences minimales requises pour plusieurs autres éléments de protection contre les chutes de hauteur, y compris celles relatives aux harnais et aux garde-corps. Quoiqu'une révision détaillée de ces normes ne constitue pas l'objectif du présent rapport, il y a quelques aspects qui méritent d'être soulignés, notamment les exigences concernant la résistance minimale des cordes d'assurance verticales. La norme canadienne CSA Z259.2.5-12 *Dispositifs antichutes et cordes d'assurance verticales* stipule que ces cordes doivent posséder une résistance en traction d'au moins 27 kN. Les tests de résistance des cordes doivent être menés selon les normes ISO 2307 ou CI 1500. De même, la norme CSA Z259.2.5-12 déconseille l'utilisation du polypropylène comme matériau de fabrication, quoique les copolymères incorporant le PP dans leur composition puissent être utilisés. De plus, on peut

remarquer que le seuil de résistance minimale consacré par la norme américaine OSHA (22 kN) est inférieur à celui de la norme canadienne (27 kN) [13].

1.3 État des connaissances

1.3.1 Définition de vieillissement

Le vieillissement d'un matériau polymère est un processus qui modifie les propriétés physico-chimiques au cours du temps. Généralement, cette modification affecte de façon négative le comportement du matériau, ce qui peut finalement le rendre dangereux lors de son utilisation et engendrer des risques professionnels. Le vieillissement de produits faits de fibres synthétiques est un phénomène complexe résultant d'une dégradation photochimique, thermique, chimique ou mécanique du matériau ou, le plus souvent, d'une combinaison de celles-ci.

Le vieillissement prématuré des matériaux constitue un facteur de risque accru pour les utilisateurs puisque leur propriété principale est la résistance mécanique et/ou le comportement viscoélastique, par exemple des sangles, des élingues et des cordes toronnées utilisées dans les équipements de protection individuelle (ÉPI). Les principaux paramètres environnementaux influençant le vieillissement et la dégradation du matériau sont :

- la température;
- l'humidité;
- l'air (oxygène);
- le rayonnement solaire (ultraviolet).

La température influence principalement la cinétique des mécanismes gouvernant le vieillissement alors que les autres paramètres déterminent la nature même du mécanisme. L'humidité, le rayonnement UV et l'oxygène favorisent des réactions d'hydrolyse, de photolyse, de photo et de thermo-oxydation qui dégradent essentiellement la structure chimique des polymères. Ce sont les principaux mécanismes évoqués dans la littérature pour le vieillissement environnemental des matériaux polymères.

Le vieillissement peut être classé en deux grandes catégories : le vieillissement physique et le vieillissement chimique. Voici un aperçu de ces deux catégories.

1.3.1.1 Vieillissement physique

Le vieillissement physique comprend les différents processus qui découlent de l'instabilité inhérente de la phase amorphe des polymères. Il faut se rappeler que les molécules qui constituent cette phase ne se trouvent pas en équilibre thermodynamique, même à l'état solide. Elles ne sont pas figées dans une position donnée à un moment quelconque, mais, bien au contraire, elles se déplacent continuellement afin d'adopter une configuration plus favorable d'un point de vue énergétique [14]. Pour les polymères amorphes, le vieillissement physique entraîne une augmentation du temps de relaxation avec la durée du vieillissement et contribue également à creuser l'écart entre la température de transition vitreuse et la température à laquelle les effets du vieillissement physique peuvent être observés. Pour les polymères semi-cristallins, le

vieillessement physique peut mener à des processus tels que la cristallisation secondaire et la recristallisation. Les retombées du vieillissement physique sont souvent réversibles, car il suffit de chauffer le polymère au-dessus de sa température de transition vitreuse pour qu'il retrouve ses propriétés originales.

1.3.1.2 Vieillessement chimique

Lors du vieillissement chimique, on retrouve des processus qui mènent à une altération de la structure chimique du polymère. Ceci rassemble donc un gros éventail de réactions de différentes natures dont les effets sur les polymères peuvent même être diamétralement opposés. Puisque le vieillissement chimique des cordes utilisées pour protéger les travailleurs contre les chutes de hauteur est l'objet du présent projet, on verra plus en détail les différents processus du vieillissement chimique dans les paragraphes qui suivent.

Réactions primaires de coupure de chaîne

Le phénomène fondamental qui se trouve à la base de presque la totalité des processus de dégradation chimique chez les polymères est la rupture d'une liaison le long de la chaîne macromoléculaire. Pour que cette rupture se produise, le matériau doit être soumis à une certaine quantité d'énergie provenant de différentes sources (chaleur, rayonnement lumineux, radiations ionisantes, sollicitation mécanique, etc.) [15] Parmi les différents types de réactions primaires de coupure de chaîne, on trouve :

Rupture homolytique pour produire un couple de radicaux : Elle peut être amorcée par absorption de rayonnement (si le motif structural de la chaîne macromoléculaire absorbe dans le spectre UV de la lumière solaire) ou par voie thermique (dans ce cas la liaison à plus faible énergie de dissociation est la plus susceptible de subir la rupture). À la figure 2, on montre un schéma de la rupture par absorption de rayonnement lumineux (photolyse) d'une liaison amide dans un polyamide aromatique. Les radicaux qui résultent de cette réaction sont peu stables et s'avèrent enclins à participer à des réactions subséquentes de dégradation [15].

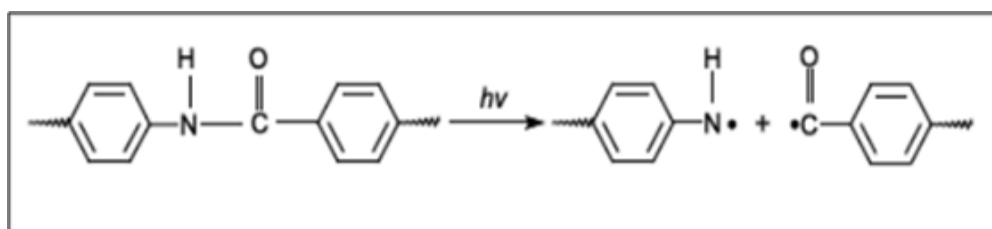


Figure 2. Schéma de la photolyse de la liaison amide dans un polyamide aromatique.

Réarrangement de produits pour donner des produits macromoléculaires : À la fin de cette réaction, on obtient des produits macromoléculaires plus stables et, par conséquent, moins susceptibles de prendre part à des réactions de dégradation postérieures [15].

Rupture ionique de liaisons : Ce type de rupture se produit lorsque le matériau est mis en contact avec des liquides ou des gaz corrosifs. Les polymères synthétisés par des réactions de condensation qui contiennent des hétéroatomes sont les plus concernés par la rupture ionique. La

réaction la plus importante dans cette catégorie est l'hydrolyse qui peut être catalysée par la présence d'un acide ou d'une base [15].

Réactions secondaires

Ces réactions concernent les radicaux produits lors de la rupture homolytique de chaînes polymères décrite précédemment. Cette catégorie regroupe les réactions suivantes :

Réactions intramoléculaires (self-reactions): Des macromolécules contenant des radicaux alkyles peuvent se joindre pour former une molécule plus longue, des ramifications ou un point de réticulation. Ceci est schématisé à la figure 3.

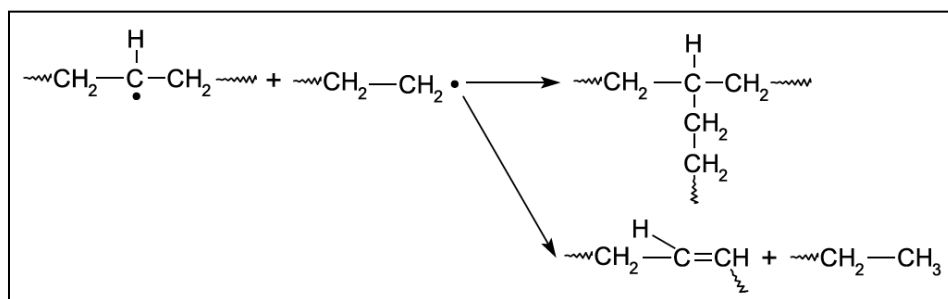


Figure 3. Schéma de réactions intramoléculaires. Tirée de [15].

Réactions de dépolymérisation : Ce type de réaction n'affecte que les polymères synthétisés par addition à des températures très élevées. Il est donc peu probable que le matériau atteigne les conditions requises pour que cette réaction se produise pendant sa durée de vie en service et l'on peut supposer que son impact en ce qui a trait au vieillissement est plutôt limité. Lorsqu'une liaison C-H est cassée pour produire un radical, les liaisons C-C entourant le radical dans le squelette macromoléculaire subissent une chute de leur énergie de dissociation, favorisant ainsi le rendement de monomère par volatilisation. Pour certains polymères comme le polyméthacrylate de méthyle, la quantité de monomère volatilisée peut être importante [16].

Réactions moléculaires comportant de l'oxygène : Les réactions d'oxydation sont le mécanisme de dégradation prédominant pour un nombre important de polymères, y compris les matériaux étudiés dans ce projet, à savoir le polyéthylène, le polypropylène, le polyamide et le polyester. Les radicaux ayant comme base des atomes de carbone réagissent avec l'oxygène présent dans le milieu environnant (il y a toujours de l'oxygène dans la phase amorphe de polymères et, dans une moindre mesure, dans leur phase cristalline) pour produire des radicaux peroxydes, qui peuvent à leur tour arracher de l'hydrogène aux molécules voisines pour générer ainsi un nouveau radical peroxyde et ainsi de suite (figure 4). Ce cycle de création de radicaux et d'abstraction d'atomes d'hydrogène donne lieu à un processus auto-entretenu de rupture de chaîne, d'où le grand risque posé par l'oxydation en ce qui a trait à la dégradation des polymères. Les radicaux peroxydes se stabilisent finalement par des réactions de terminaison impliquant d'autres radicaux pour produire des espèces chimiques telles que des peroxydes de dialcyle, des groupements carbonyle ou des alcools [16].

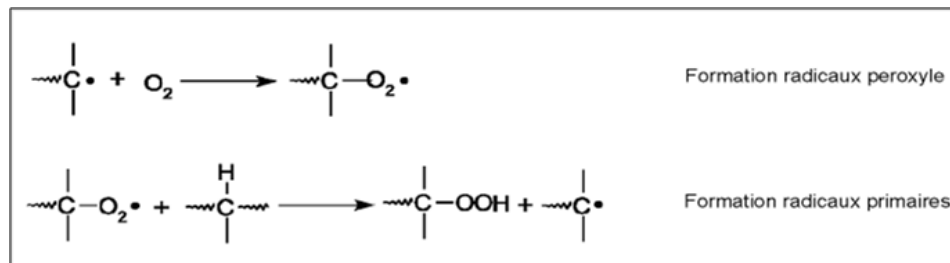


Figure 4. Formation de radicaux peroxy et de radicaux primaires lors de l'oxydation d'un polymère. Tirée de [15].

D'autres réactions intervenant dans la dégradation chimique des polymères

Quoique moins fréquents que les réactions énoncées ci-dessus, les processus de dégradation chimique suivants peuvent altérer, sous certaines conditions, le comportement à long terme des polymères :

- Processus de dégradation catalysé par des métaux : Des impuretés ou des traces d'additifs ou de pigments d'origine métallique (p. ex. l'oxyde de titane), incorporées pendant la mise en œuvre du polymère, peuvent accélérer les réactions de dégradation oxydative lorsque celles-ci s'amorcent par voie thermique ou photochimique [15].
- Réticulation et ramification des polymères : Bien que ces réactions soient généralement nuisibles, car elles réduisent l'élongation et la flexibilité des polymères, elles sont, dans certains cas (comme pour le polyéthylène), déclenchées intentionnellement lors de la mise en œuvre des polymères afin d'augmenter la température de fluage et de ramollissement. À des températures élevées, la réticulation est contrée par des réactions de coupure de chaîne [15].
- Ozonolyse : L'ozone atmosphérique attaque surtout les polymères contenant des liaisons non saturées comme les caoutchoucs. Les effets nocifs de l'exposition des caoutchoucs à l'ozone s'expriment par la perte de performance mécanique et la formation de fissures en surface [16].
- Dégradation mécanique : Certains procédés de mise en œuvre comme l'étirement, le broyage ou le fraisage mènent à la formation de radicaux qui peuvent ensuite participer aux processus de dégradation décrits précédemment [15].
- Dégradation par radiation ionisante : En conditions anaérobies, l'exposition aux radiations ionisantes (rayons X, α , γ , β) mène généralement à deux types de réactions en fonction de l'énergie de dissociation de la liaison C-C dans le squelette macromoléculaire : les molécules ayant une faible énergie subissent davantage un processus de coupure de chaîne tandis que celles dont la valeur de ce paramètre est importante se voient plutôt affectées par un processus de réticulation [16].

1.3.2 Effet du vieillissement sur les propriétés des polymères

Propriétés mécaniques : En général, il est reconnu que les processus de dégradation chimique qui entraînent une diminution de la masse molaire, tels que la coupure de chaîne, se traduisent par une perte de propriétés mécaniques. À la suite du vieillissement, les propriétés à faible déformation comme le module d'Young demeurent presque inchangées, alors que l'effet de ce vieillissement se reflète plutôt sur les propriétés ultimes comme la contrainte et/ou la déformation à la rupture. Pour les polymères linéaires non orientés, lorsque la masse molaire descend au-dessous d'un seuil critique, les macromolécules perdent leur capacité à former des nœuds physiques (enchevêtrements), ce qui amène le polymère à subir une chute significative de son énergie de rupture. Dans ce cas, si le polymère était initialement ductile, il pourrait éprouver une transition vers un comportement fragile. Pour les polymères linéaires orientés, comme les fibres qui composent les cordes d'assurance contre les chutes de hauteur, le rapport entre les coupures de chaîne et les propriétés mécaniques reste encore mal compris. Hormis la thèse généralement acceptée qui soutient que les bouts de chaînes cassées peuvent servir comme sites d'amorçage de la rupture macroscopique, l'ordre de grandeur des coupures de chaîne avant la rupture et l'effet de la masse molaire sur la défaillance mécanique demeurent toujours des sujets de discussion [16].

Propriétés électriques : Les produits des réactions de dégradation chimique, notamment les réactions d'oxydation, sont souvent des groupements polaires qui peuvent modifier le comportement diélectrique du matériau en introduisant des nouvelles bandes de dissipation. De même, les groupements oxydés peuvent entraîner une diminution de la rigidité diélectrique [16].

Propriétés optiques : Certains produits des réactions de dégradation peuvent posséder des spectres d'absorption situés dans le domaine visible, ce qui amène des changements de coloration [16].

1.3.3 Vieillessement chimique des polymères visés par cette étude

Dans les paragraphes suivants, une brève revue des mécanismes de dégradation chimique rapportés dans la littérature concernant les matériaux utilisés pour la fabrication des cordes étudiées dans ce projet est présentée.

Vieillessement des polyoléfines cristallines (polypropylène, polyéthylène) : Les polyoléfines ont tendance à subir des processus de thermo et de photo-oxydation, ainsi qu'à être affectées par la radiation γ et les milieux acides. Sans l'incorporation d'additifs pour contrer la dégradation oxydative, les polyoléfines exhibent une perte rapide de résistance mécanique et électrique lors de leur mise en œuvre ou après exposition au rayonnement lumineux. L'oxydation thermique du polyéthylène (PE) et du polypropylène (PP) est caractérisée par la formation de groupements carbonyles (groupements contenant la liaison $-C=O$). L'identification des produits d'oxydation par spectroscopie infrarouge est complexe en raison de la superposition des différentes bandes d'absorption résultantes. Le comportement du matériau au-dessus et au-dessous de la température de fusion cristalline n'est pas le même, ce qui suggère que l'extrapolation de la durée de vie en service à partir de données obtenues à hautes températures n'est pas valable [15]. Des études sur la dégradation thermo-oxydative du PE de haute et basse densité en air entre 70 et

180°C ont révélé une augmentation de la longueur moléculaire due à la formation de groupements d'esters. Les chercheurs n'ont pas trouvé une corrélation entre le rendement des groupements carbonyles et le changement de propriétés mécaniques [15].

Le PP est sensible à l'oxydation thermique même à température ambiante. Pour cette raison, il ne peut jamais être utilisé sans l'inclusion d'antioxydants. L'amorçage de la thermo-oxydation est associé à la présence de peroxydes (des composés contenant la liaison O-O) et d'hydroperoxydes (des composés contenant le groupement fonctionnel -O-OH), formés pendant la mise en œuvre ou le stockage du polymère. Bien que des ruptures de la liaison C-C dans le squelette macromoléculaire puissent avoir lieu par l'action de la chaleur autant pour le PE que pour le PP, la scission β des radicaux macroalkoxydes est aussi considérée comme un mécanisme important lors de l'oxydation (figure 5). Dans ce cas, la rupture du squelette macromoléculaire se produit dans la zone amorphe seulement, dont l'une des fonctions est la distribution de la sollicitation mécanique entre les blocs cristallins, si bien que l'accumulation de chaînes cassées dans cette zone entraîne une diminution de la déformation maximale à la rupture qui peut être atteinte. Les deux chaînes résultant du phénomène de coupure s'insèrent par la suite dans un cristal adjacent, comme suggéré par l'augmentation observée de la densité.

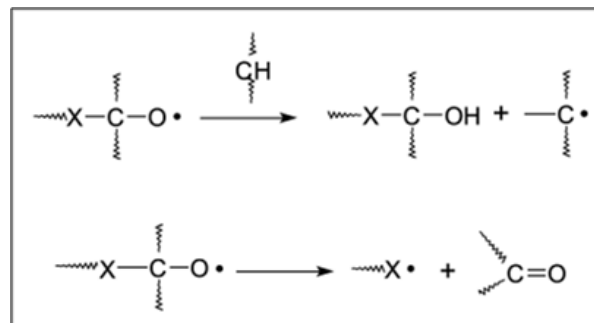


Figure 5. Schéma illustrant la formation des radicaux macroalkoxydes. Tirée de [15].

L'exposition à la lumière solaire du PP et du PE mène à la fragilisation des deux polymères, ainsi qu'à la formation de produits d'oxydation. Étant donné qu'autant le PE que le PP sont des hydrocarbures saturés qui ne devraient pas absorber de la lumière solaire au-dessus de 180 nm, la dégradation rapide qui est observée à la suite d'une exposition au rayonnement solaire est censée découler de la présence d'impuretés chromophores. Les produits observés à la suite de la photo-dégradation du PP correspondent à des groupements -OH ainsi qu'à de faibles quantités d'espèces carbonyles, tandis que pour le PE, les groupements carbonyles constituent le produit principal, avec un très faible rendement d'alcool. Cette différence obéit au plus lent taux d'attaque des radicaux peroxydes sur des liaisons C-H secondaires par rapport aux liaisons C-H tertiaires. Le mécanisme d'oxydation des polyoléfines peut être décrit au moyen du schéma illustré à la figure 6.

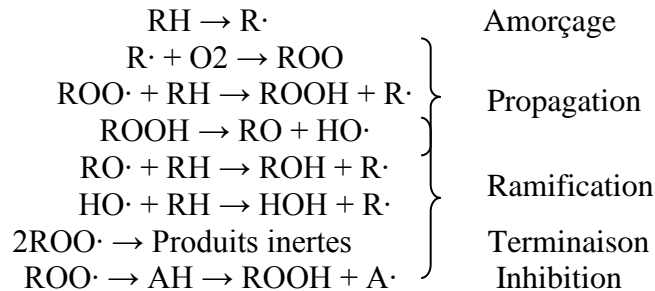


Figure 6. Mécanisme d'oxydation des polyoléfines. Tirée de [17].

Des études sur le temps d'induction de l'oxydation de films en PP (le temps nécessaire pour la formation des premiers groupements carbonyles lorsque les films en PP sont mis en contact avec de l'oxygène) ont révélé que la dépendance de celui-ci vis-à-vis de l'intensité du rayonnement lumineux prend la forme I^n , où I est l'irradiance (aussi connue sous le nom de flux énergétique par unité d'aire) et n est un exposant qui peut prendre des valeurs comprises entre -1/2 et -1 selon le type de stabilisant UV utilisé dans la composition [[18], [19]]. Outre l'intensité du rayonnement, la longueur d'onde influence aussi le temps d'induction, car l'amorce des réactions d'oxydation se produit par l'absorption de rayonnement de la part d'impuretés chromophores dont le domaine d'absorption dans le spectre lumière visible est variable [20]. Pour rendre compte de la diversité des impuretés qui peuvent amorcer la réaction de photo-oxydation, un paramètre convenable pour décrire l'avancement de cette réaction est l'intégrale de superposition spectrale (*spectral overlap integral*), car il permet de calculer les contributions de chaque longueur d'onde sur l'énergie absorbée le long de tout le spectre de lumière visible. Le temps d'induction de l'oxydation en fonction de l'intégrale de superposition spectrale peut être modélisé de façon satisfaisante à partir d'une loi cinétique qui prend en compte le rendement quantique des produits d'oxydation, défini comme la probabilité de décomposition d'une molécule lorsque celle-ci absorbe un quantum [20].

La dégradation de fibres en PP, exposées à l'air à 110 °C, à la pression atmosphérique, à l'oxygène pur à 80 °C et à une pression de 5 MPa a été suivie au moyen de mesures de masse molaire par rhéomètre, d'analyses de diffraction des rayons X et de tests de rupture en traction [21]. Les chercheurs ont trouvé qu'à la suite des traitements de vieillissement, les fibres en PP ont subi des coupures de chaîne, des processus de *chemi-crystallization* (la cristallinité augmente avec la dégradation, grâce aux bouts de chaînes polymères issus des processus de coupure de chaîne dans la phase amorphe, qui se déplacent vers les zones cristallines pour s'incorporer aux cristaux déjà en place) et une fragilisation qui se caractérise pour avoir lieu lorsque la masse molaire et la cristallinité atteignent des valeurs presque constantes pour toutes les conditions d'exposition [21].

Bien que le phénomène prédominant lors de la dégradation photochimique du PP soit la coupure de chaîne (qui se traduit souvent par une diminution de la masse molaire et une fragilisation du polymère), la concurrence entre celle-ci et les réactions de réticulation est plus évidente lorsqu'on considère le vieillissement photochimique du PE, car le résultat net rapporté par les chercheurs qui étudient ce phénomène alterne entre la prédominance des réactions de coupure de chaîne et de réticulation. Ainsi, la dégradation photochimique de films de polyéthylène linéaire de basse densité (LLDPE), exposés au rayonnement UV en laboratoire, a été évaluée à l'aide d'analyses

par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), d'analyses de résonance magnétique, d'analyses de diffraction des rayons X et de tests de rupture en traction [22]. Les chercheurs ont trouvé que l'exposition aux UV pour des durées allant jusqu'à 92 jours, a comme effet la réduction significative de l'allongement à la rupture, ainsi que la diminution de la distance entre les lamelles cristallines qui s'ensuivent à l'issue d'un processus de *chemi-crySTALLIZATION* entraîné par des coupures de chaîne [22]. D'autres auteurs rapportent, par contre, que des films de polyéthylène de haute densité (HDPE) et de basse densité linéaire (LLDPE) et non linéaire (LDPE), soumis à des traitements de vieillissement photo-oxydatif en laboratoire, éprouvent plutôt une augmentation de la densité et de la dureté, comme conséquence des réactions de réticulation ayant lieu lors des traitements de vieillissement photo-oxydatif [23].

Dégradation du téréphtalate de polyéthylène (PET) : Les processus de dégradation chimique du PET les plus fréquents sont l'hydrolyse, la photo-oxydation lente et la cyclo-dépolymérisation. Le vieillissement photo-oxydatif du PET se caractérise par la diminution de la contrainte et de la déformation à la rupture, la réduction de la masse molaire, la formation de groupements d'acide carboxylique en bouts de chaîne et de produits fluorescents, le dégagement de CO et CO₂ et les changements du spectre infrarouge [15].

La dégradation du PET se poursuit selon deux mécanismes distincts : la scission directe du polymère et l'ultérieure photo-oxydation des groupements de glycol. La scission directe du groupement d'esters s'effectue selon les processus de rupture Norrish I et II (figure 7). En présence d'O₂, les rendements quantiques de CO₂ et, dans une moindre mesure, de CO augmentent par rapport à ceux obtenus sous vide. Le PET est aussi sensible à l'hydrolyse catalysée autant par des acides que par des bases. Ce phénomène peut s'observer à des températures d'extrusion, en raison de quoi il faut s'assurer que la concentration d'eau demeure en deçà de 0,02 % en tout temps pendant la mise en œuvre [15]. Vu la nature hydrophobique du PET, la sensibilité du PET à l'égard de l'hydrolyse semble découler des caractéristiques des fonctions chimiques en bout de chaîne. À cause de cela, lorsque la concentration de groupements carboxyles augmente, le taux de la réaction d'hydrolyse devient plus important [24]. De même, l'hydrolyse catalysée par des acides est particulièrement néfaste, car l'acide produit pendant la réaction peut agir en tant qu'autocatalyseur et accélérer le processus de dégradation.

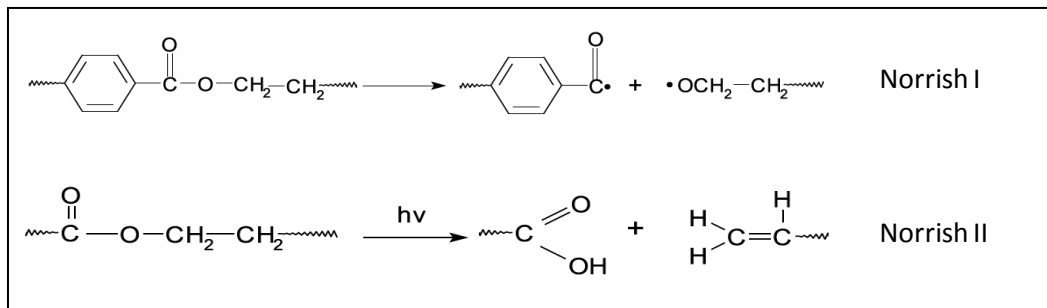


Figure 7. Processus de scission du type Norrish (I et II).

L'immersion de films en PET dans de l'eau à 90 °C, pour des durées de 4 à 8 jours, mène à un processus de dégradation hydrolytique caractérisée par la formation de fonctions éthylène glycol et acide téréphtalique en bout de chaîne [25]. Les auteurs ont également remarqué des changements morphologiques à l'issue de la période d'immersion, qui entraînent une augmentation de la cristallinité du matériau comme conséquence d'un processus de *chemi-crystallization*. De même, le caractère auto catalytique de l'hydrolyse a été mis en évidence [25].

Le mécanisme de dégradation photochimique du PET a été étudié en profondeur [[26], [27], [28]]. Les chercheurs ont soumis des films en PET au rayonnement lumineux provenant de sources d'arcs de Xénon ou de Carbone pour une durée de 1000 heures. Il y a eu un changement dans le spectre infrarouge des films exposés dans la région de 3000 à 4000 cm^{-1} en raison de la formation de bandes attribuables à la vibration de groupements acides carboxyliques et alcools. Outre ces produits, des analyses par chromatographie gazeuse et par spectrométrie de masse ont permis d'établir que les principaux produits volatiles dégagés pendant le traitement de vieillissement étaient le CO et le CO₂. Grâce à ces observations, les chercheurs ont conclu que des réactions de scission de chaînes polymères du type Norrish I et de photo-réarrangement du type Norrish II étaient à l'origine des phénomènes de dégradation photochimique chez le PET.

Dégradation chimique de polyamides aliphatiques : Le polyamide (PA) est sensible à la dégradation induite par le rayonnement lumineux. Le mécanisme au moyen duquel cette dégradation a lieu est toutefois un sujet de débat. Carlsson et Wiles soutiennent que le motif structural du PA n'est pas censé absorber de rayonnement au-dessus d'une longueur d'onde de 290 nm (la longueur d'onde du rayonnement solaire est de 340 nm) et que, par conséquent, sa faible résistance au vieillissement photochimique découle de la présence d'impuretés, notamment des acides carboxyliques. Ces impuretés peuvent subir des réactions de réticulation ou de coupure de chaîne du type Norrish I et II lorsqu'elles sont exposées au rayonnement lumineux [15]. Thominet et coll. affirment, par contre, que la photodégradation du PA est la conséquence directe de la rupture de la liaison amide par voie photolytique [29]. La photolyse de la liaison amide mène à la formation de groupements d'imides (figure 8) qui, à leur tour, absorbent du rayonnement UV pour amorcer des réactions de dégradation ultérieures dont les produits sont des groupements d'aldéhydes et des acides. Étant un polymère synthétisé par condensation, le PA, et notamment la liaison amide, est aussi sensible à l'hydrolyse, qui peut être catalysée par des acides ou des bases. Outre la réaction d'hydrolyse, le polyamide est susceptible de subir un vieillissement hygrothermique (c'est-à-dire, un vieillissement entraîné par l'absorption d'eau) [30]. Des études sur l'absorption d'eau chez le polyamide ont montré que celle-ci se produit principalement dans la phase amorphe et peut être décrite au moyen de la loi de Fick [31]. Un modèle pour évaluer la quantité d'eau que le polyamide peut absorber en fonction des paramètres de la loi de Fick a été proposé [[31], [32]]. Le vieillissement hygrothermique peut mener à des problèmes de stabilité dimensionnelle, car le volume du polyamide peut changer dû à l'absorption d'eau [32]. D'ailleurs, des auteurs ont rapporté une densification du matériau comme conséquence de la rupture du réseau de ponts d'hydrogène lors de l'absorption d'eau [33]. De même, il a été montré que les nylons ayant une masse molaire élevée sont plus vulnérables à des processus qui résultent en une diminution de la masse molaire [34].

La perte de propriétés mécaniques du nylon, notamment la résistance à la traction, à la suite d'expositions à des environnements saturés d'eau (c'est-à-dire ayant une humidité relative de 100 %) a été mise en évidence par des chercheurs voulant isoler la contribution de l'hydrolyse des autres mécanismes de dégradation chimique comme la thermo-oxydation [35]. Les chercheurs ont observé une accélération du taux de perte de résistance en traction du nylon exposé à de hautes températures, sous une atmosphère d'Argon à 100 % d'humidité relative (RH) par rapport aux expositions à l'air sec à la même température. Les auteurs ont également remarqué l'effet synergétique entre l'hydrolyse et la thermo-oxydation lors des expositions du nylon à l'air à 100 % RH [35].

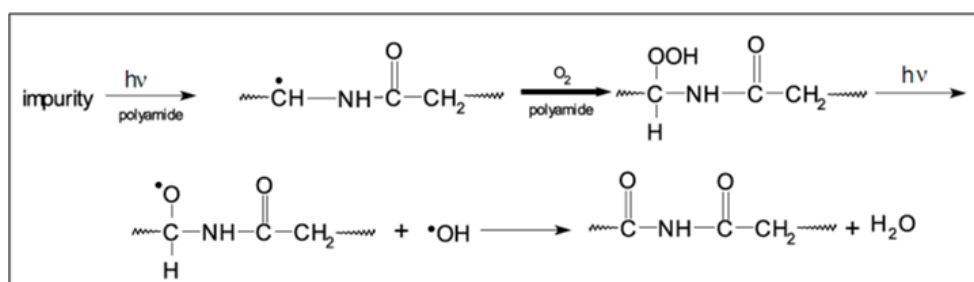


Figure 8. Formation de groupements d'imides à partir d'amides aliphatiques.

1.3.4 Vieillessement des cordes d'assurance verticales

D'après la section précédente, on peut voir comment le vieillissement des fibres synthétiques utilisées couramment dans la fabrication des cordes d'assurance verticales (le polyamide, le polyester et, dans une moindre mesure, le polyéthylène et le polypropylène) a été un domaine d'intense activité scientifique depuis l'apparition des premières fibres synthétiques à haute performance dans les années 60. Plusieurs études ont été consacrées à la recherche du phénomène de vieillissement des fibres et, grâce à ces efforts, on dispose à présent d'un volume important de connaissances au sujet des mécanismes de dégradation physico-chimique à la suite de l'interaction des fibres synthétiques avec le rayonnement UV, l'humidité ou la chaleur. Pourtant, lorsqu'il s'agit du vieillissement de la corde dans son entièreté, le nombre d'études disponibles est plus restreint. Bien qu'il soit raisonnable de s'attendre à ce que la dégradation d'une corde suive, dans les grandes lignes, les mêmes mécanismes que l'on rencontre pour les fibres individuelles qui la constituent, plusieurs paramètres additionnels entrent en jeu lorsque la corde, en tant que structure complète, est étudiée. Parmi ces paramètres, on retrouve notamment la diffusion des réactifs de l'atmosphère (air, eau) vers l'intérieur de la corde, la présence des interfaces corde-air (la plupart des études sur la dégradation sont menées sur des milieux continus comme des films ou des fibres), et la construction de la corde (structure toronnée ou gaine-âme, nombre de tours du toron par unité de longueur, etc.).

Dans une étude, Angeloz et coll. [36] ont requis l'avis des fabricants de sangles et de cordes toronnées utilisées dans la fabrication des équipements de protection individuelle (ÉPI), ainsi que celui des confectionneurs de harnais, d'élingues de levage et d'arrimage, et de longes, sur le vieillissement de leurs équipements. Cette étude a montré que les meilleurs matériaux pour la fabrication de sangles et de cordes toronnées sont les fibres à haute ténacité, en particulier le

polyester, qui est préféré au polyamide en raison de son coût moins élevé et de sa meilleure tenue en ce qui a trait au vieillissement par rayonnement UV. Pour certaines applications comme la cimenterie, le polyamide est préférable, car il est plus résistant dans un milieu basique. De plus, l'allongement des fibres de polyamide est plus important que celui des fibres de polyester, ce qui se traduit par une capacité d'amortissement plus grande lors d'une chute. Les fabricants recommandent une durée d'utilisation maximale de 3 à 5 ans en fonction du matériau et de l'application.

Enfin, Arteau et Lan [11] ont réalisé une étude sur des cordes d'assurance neuves et usagées saisies sur plusieurs chantiers du Québec. À la lumière de leurs résultats, ces chercheurs ont conclu que les échantillons étudiés ne respectaient pas les exigences de résistance mécanique minimale stipulées par la famille des normes CSA Z259 sur la protection contre les chutes de hauteur, autant pour les échantillons testés à l'état neuf que pour ceux ayant été utilisés un certain temps. De même, cette étude a mis en évidence que les données relatives à la date de fabrication, à la mise en service et à la charge utile n'étaient pas signalées sur les cordes. Les mousquetons, terminaisons et autres dispositifs d'attache étaient conçus pour des applications de plomberie ou étaient construits de façon artisanale, ce qui les rendait inadéquats pour être utilisés dans des ÉPI.

1.3.5 Défaillance mécanique de fibres polymères et le rôle de la rupture de chaînes macromoléculaires

Puisqu'une partie importante de la caractérisation physico-chimique des cordes se consacre à l'étude du lien entre le processus de coupure de chaînes polymères et les propriétés mécaniques des fibres à la suite de leur vieillissement, on a jugé pertinent d'inclure une revue des travaux sur la rupture de fibres polymères et son rapport avec la coupure de chaînes macromoléculaires.

DeVries et ses collaborateurs [37] ont étudié la rupture de liaisons moléculaires dans les caoutchoucs sous l'effet combiné d'une contrainte mécanique et d'une exposition à l'ozone au moyen d'une résonance paramagnétique électronique (RPE). D'après une analyse du changement de la contrainte mécanique, ainsi que de la déformation, du taux de délivrance de l'énergie de déformation, de la diminution du module et du signal RPE, les auteurs ont conclu que les ruptures de liaisons se produisent dans les chaînes qui supportent une sollicitation mécanique plus importante par rapport au reste des chaînes. Ils proposent donc une théorie selon laquelle les ruptures de chaînes macromoléculaires formeraient des microcraquelures qui serviraient à propager la rupture, d'une façon analogue aux craquelures du critère de croissance des craquelures de Griffith.

Les travaux de Zhurkov et de son équipe [38] semblent concorder avec les théories de DeVries. Zhurkov et son équipe ont étudié le phénomène de la rupture des fibres par rapport au nombre de chaînes polymères cassées à l'aide de la spectroscopie infrarouge. Ils ont trouvé un nombre considérable de ruptures de chaînes homolytiques. En s'appuyant sur le modèle de Peterlin, ils ont proposé un mécanisme de réaction physico-chimique pour expliquer leurs observations. Le modèle de Peterlin établit que les unités structurales de base des fibres sont les microfibrilles, dont la largeur est de quelques centaines de Å. Par contre, leur longueur est de plusieurs ordres de grandeur plus importante.

La microfibrille possède une conformation faite de lamelles cristallines d'une largeur d'une centaine de Å ou un peu moins, avec des couches amorphes entre les lamelles cristallines. Les cristaux sont interconnectés par de nombreuses chaînes inter-lamellaires presque tendues. Les microfibrilles sont reliées par des chaînes interlamellaires tendues et hautement orientées. Le schéma du modèle de Peterlin est illustré à la figure 9.

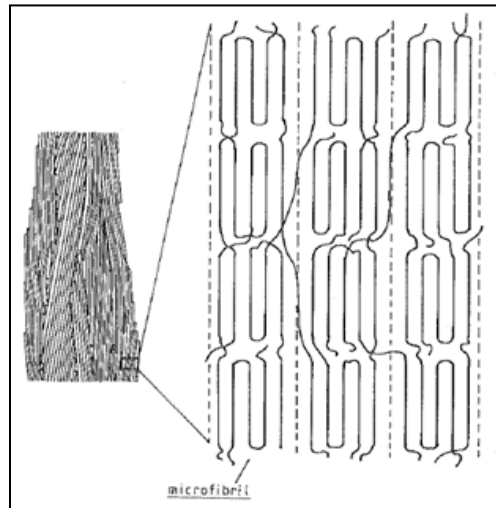


Figure 9. Schéma du modèle de fibre proposé par Peterlin. Tirée de [39].

Le mécanisme proposé par Zhurkov et ses collègues prédit que lorsqu'une chaîne est cassée, les radicaux au bout des chaînes polymères qui en découlent vont déclencher une réaction radicalaire qui a comme résultat la rupture d'autres chaînes. Les scissions de ces chaînes vont finalement coalescer pour former une microfissure dont la largeur a environ la même valeur que la largeur d'une microfibrille. Ce sont ces microfissures qui vont amorcer la défaillance macroscopique de la fibre. Les ruptures affectent davantage les chaînes tendues qui connectent les microfibrilles. Ce mécanisme est illustré à la figure 10.

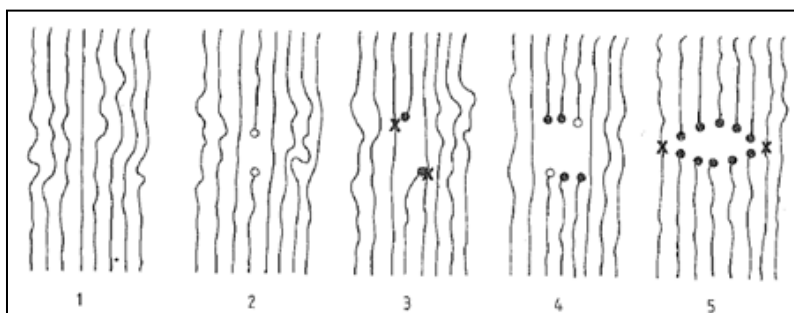


Figure 10. Représentation du mécanisme de rupture proposé par Zhurkov et ses collègues. (1) Chaînes qui se cassent en raison d'une contrainte élevée, (2) formation de radicaux au bout des chaînes, (3) réaction radicalaire qui conduit à la formation de radicaux dans le squelette macromoléculaire, (4) rupture de la chaîne contenant le radical et retour à l'étape (3), (5) les étapes précédentes se reproduisent pour aboutir à la formation d'une sous-microcraquelure. ○ : radical en bout de chaîne; x : radical dans le squelette macromoléculaire; ● : groupement en bout de chaîne stable. Tirée de [39].

De son côté, Peterlin [40] propose une théorie qui diffère un peu de celles de DeVries et coll. [37] et de Zhurkov et coll. [38]. Dans ses travaux, Peterlin montre que même si le nombre de chaînes macromoléculaires cassées est important, la rupture de celles-ci se produit lors de déformations macroscopiques plus faibles que la déformation à la rupture nominale. Selon Peterlin, la seule explication pour ces observations est que les ruptures de chaînes se concentrent dans les défauts de l'échantillon, là où la déformation locale subie par les chaînes peut être largement plus grande que la déformation volumique. Selon Peterlin, ces défauts se trouvent aux terminaisons des microfibrilles qui, par définition, sont situées à la limite extérieure des fibrilles. Dans ces terminaisons, le nombre de chaînes tendues (*Taut tie molecules*, TTM) connectant les microfibrilles est sévèrement réduit. Étant donné que la fraction de TTM qui connecte les microfibrilles n'est pas suffisamment élevée dans les défauts, le module élastique réel dans ces zones est pratiquement égal à celui des zones amorphes, si bien que les molécules dans ces zones subissent une déformation supérieure.

Kausch et Plummer [41] soutiennent, pour leur part, que malgré la quantité importante de chaînes cassées pendant la sollicitation mécanique, il n'y a pas de preuve ou d'indice que la relaxation de la contrainte macroscopique, la déformation ou la rupture des polymères soient une conséquence de la coupure de chaîne. Ils affirment que le nombre de liaisons cassées est trop faible pour justifier une diminution assez grande du nombre de molécules capables de supporter la contrainte mécanique pour qu'il en résulte une défaillance macroscopique. D'après leurs résultats, Kausch et Plummer estiment que la concentration de contraintes aux terminaisons de microfibrilles suggérée par Peterlin est peu probable, car les microfibrilles sont facilement déformées en cisaillement, ce qui prévient une accumulation importante de contrainte dans les TTM situées aux terminaisons des microfibrilles. Kausch et Plummer observent toutefois que les pentes des courbes de concentration de radicaux et de déformation coïncident, mais qu'il faudrait que la concentration en radicaux soit 20-40 fois plus grande pour que les ruptures de chaînes puissent expliquer la rupture macroscopique. Kausch et Plummer proposent donc une instabilité dynamique, entraînée par une augmentation de l'homogénéité de contraintes des segments locaux comme étant la raison de la rupture des fibres polymères. D'après cette hypothèse, le fait qu'une fraction importante de segments soit sollicitée près du point de rupture signifie que ces segments sont incapables d'absorber de contraintes additionnelles. Lorsqu'une chaîne dans leur voisinage est rompue, ceux-ci deviennent plus susceptibles de se casser par la suite.

Malgré le manque de consensus parmi les différents auteurs à l'égard du rôle et du nombre de coupures de chaîne lors de la rupture macroscopique des fibres polymères, on peut noter que tous ces travaux s'accordent sur l'importance de ces processus pour expliquer la défaillance mécanique des fibres.

2. OBJECTIFS DE LA RECHERCHE

Les objectifs de cette étude sont 1) de connaître l'effet d'une exposition prolongée aux intempéries sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques des cordes couramment utilisées pour la fabrication de lignes de vie verticales, et 2) de formuler, à partir des données expérimentales colligées, un modèle mathématique pour estimer la résistance résiduelle de ces cordes en fonction du temps d'exposition aux intempéries. Les caractéristiques des cordes analysées dans la présente étude sont décrites dans la section « méthodologie ». Une attention spéciale est portée sur le possible lien entre les propriétés chimiques, notamment la masse molaire, et les propriétés mécaniques. La finalité de ce modèle est de prédire de manière fiable la tenue mécanique des cordes étudiées face à des agents de vieillissement climatiques comme le rayonnement lumineux, l'humidité et les températures élevées. L'aboutissement du projet, à savoir la formulation du modèle prédictif, requiert néanmoins l'accomplissement de certaines tâches, dont chacune d'elles peut être considérée à son tour comme un objectif intermédiaire du projet. Ainsi, la réussite du projet passe par la réalisation des activités suivantes :

- Mise en place d'un montage pour mener des traitements de vieillissement climatique naturel pour les cordes sélectionnées. La durée totale du traitement pour l'ensemble des cordes est de deux ans. Tous les six mois, un échantillon comportant cinq spécimens de chaque type de corde est testé et analysé afin de suivre l'évolution de leurs propriétés mécaniques et physico-chimiques.
- Réalisation d'un programme de vieillissement accéléré en laboratoire dans le but de colliger de données complémentaires à celles obtenues au moyen du vieillissement naturel.
- Caractérisation des propriétés mécaniques des cordes à l'état neuf et après vieillissement, en particulier la force de rupture en traction et l'allongement à la rupture.
- Caractérisation des propriétés physico-chimiques de l'ensemble des cordes à plusieurs étapes du processus de vieillissement en mettant l'accent sur la cristallinité et le suivi de la masse molaire des fibres polymères, tout au long du traitement de vieillissement.
- Comparaison de l'évolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques dans le but de trouver un lien entre les changements observés lors du vieillissement de la structure chimique et de la morphologie, et le comportement mécanique des cordes.
- Établissement d'une relation entre la dégradation tinctoriale et la réduction des propriétés mécaniques dues au vieillissement.
- Vérification de l'application du modèle d'Arrhenius à des structures complexes telles que les cordes.
- Formulation d'un modèle mathématique pour prédire la résistance résiduelle de chaque corde étudiée, fondé sur les résultats des tests de caractérisation mécanique en fonction de la durée du traitement de vieillissement.

3. MATÉRIAUX ET MÉTHODOLOGIE

3.1 Matériaux

Les sept cordes en fibre synthétique les plus utilisées par le milieu comme lignes de vie ont été choisies en concertation avec des spécialistes du domaine. Ces cordes sont montrées à la figure 11 et décrites au Tableau 1. Chaque corde a été divisée en trois échantillons. Le premier échantillon (cinq spécimens par corde) a été gardé à l'abri et a servi de référence. Le deuxième échantillon, comportant de multiples spécimens, a été soumis au vieillissement accéléré en chambre environnementale en laboratoire. Le troisième échantillon (cinq spécimens par corde pour chaque période d'exposition) a été soumis à un vieillissement naturel statique (soleil et intempéries, mais sans utilisation). Par la suite, les caractéristiques géométriques, physiques (entre autres, gonflement, fissuration, déchirures, brins entaillés, désintégration, décoloration, compression), chimiques et mécaniques (résistance à la rupture) des cordes ont été évaluées pour réaliser une étude comparative après chaque période d'exposition dans le but de déterminer les mécanismes de vieillissement de celles-ci.

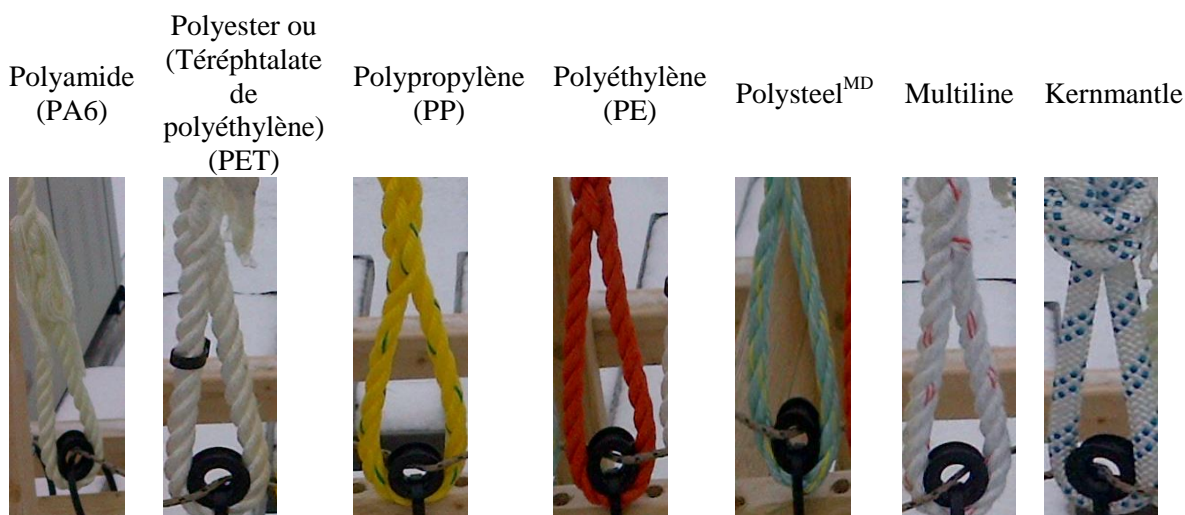


Figure 11. Ensemble des cordes étudiées.

Les noms, compositions et caractéristiques des cordes étudiées sont donnés au tableau 1. Sauf pour le modèle kernmantle, elles sont construites à partir de trois torons torsadés. Ce type de fabrication est schématisé à la figure 12. Le kernmantle, pour sa part, est construit à partir d'une structure gaine-âme illustrée à la figure 13. Il faut souligner qu'à l'exception du PP, qui a été stabilisé contre les UV, on ne dispose pas de données quant à la présence de stabilisants ou d'adjuvants dans la composition de ces cordes.

Tableau 1. Cordes visées par cette étude et leurs caractéristiques.

Type de corde	Description	Composition
Polyamide (PA6)	Corde composée de trois torons tressés. Diamètre: 5/8 pouces	Fibres de polyamide 6
Polyester (PET)	Corde composée de trois torons tressés. Diamètre: 5/8 pouces	Fibres de téréphtalate de polyéthylène
Polypropylène (PP)	Corde composée de trois torons tressés. Fibres minces et circulaires. Diamètre: 5/8 pouces	Fibres de polypropylène
Polyéthylène (PE)	Corde composée de trois torons tressés. Diamètre: 5/8 pouces	Fibres de polyéthylène
Polysteel ^{MD}	Corde composée de trois torons tressés. Fibres larges et aplaties. Diamètre: 5/8 pouces	Fibres de copolymère (polypropylène+polyéthylène)
Multiline	Corde composée de trois torons tressés. Chaque toron est constitué d'un noyau de fibres de polypropylène enrobées par des brins de fibres de polyester. Diamètre: 5/8 pouces	Fibres de téréphtalate de polyéthylène (PET) et fibres de polypropylène
Kernmantle	Corde faite à partir de brins tissés avec une couche extérieure en fibres de polyester et un noyau en fibres de polyamide. Diamètre: 5/8 pouces	Fibres de téréphtalate de polyéthylène (PET) et fibres de polyamide 6

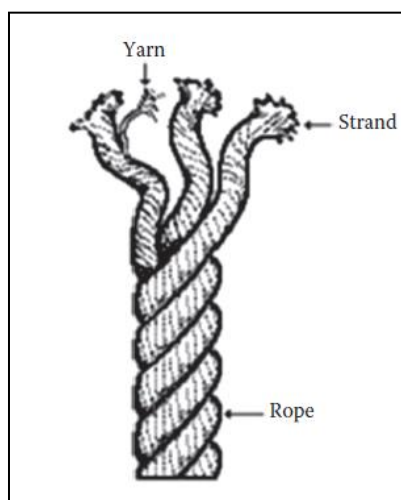


Figure 12. Construction à trois torons torsadés. Tirée de [42].

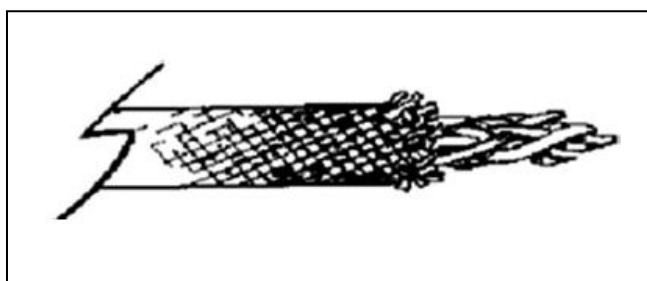


Figure 13. Construction des cordes kernmantle. Tirée de [42].

3.2 Traitements de vieillissement

3.2.1 *Traitement de vieillissement naturel*

Les spécimens de cordes du troisième échantillon ont été exposés aux intempéries pendant deux ans sur le toit d'un bâtiment de l'École de technologie supérieure (ÉTS), situé au centre-ville de Montréal (coordonnées géographiques : 45°29'40"N, 73°33'45"W). Le dispositif utilisé pour mener les traitements de vieillissement naturel est montré à la figure 14. Les spécimens de corde, dont la longueur variait entre 180 et 190 cm, étaient au préalable épissés selon les indications de la norme C.I. 1500 [43]. Ils ont été accrochés en position verticale au cadre en bois comme illustré à la figure 14. Hormis le poids propre de chaque corde, aucune autre sollicitation mécanique n'a été appliquée. Un ensemble de cinq spécimens pour chaque type de corde a été ramassé après 6, 12, 18 et 24 mois d'exposition, afin de suivre l'évolution du processus de vieillissement au moyen d'essais de traction et de caractérisation physico-chimique.



Figure 14. Ensemble des cordes exposées aux intempéries sur le toit d'un bâtiment à l'ÉTS.

3.2.2 *Traitement de vieillissement accéléré*

Les traitements de vieillissement accéléré ont été menés selon la norme ASTM G-155-04 [44] en utilisant une chambre de vieillissement à lampes de Xénon Q-Sun modèle Xe-3-HSC conforme aux normes ISO et ASTM (figure 15) pendant 1, 2 et 3 mois (720, 1 440 et 2 160 heures). Il s'agit d'une enceinte de vieillissement accéléré qui reproduit artificiellement le spectre solaire complet et simule ainsi les détériorations provoquées par l'irradiation solaire et les intempéries. Les conditions d'exposition sont décrites au tableau 2. Elles sont extraites du Tableau X3.1 'Common Exposure Conditions' de la norme ASTM G-155-04 correspondant au cycle 3. Le protocole initial du projet prévoyait de soumettre chaque type de corde à ce traitement. Or, en raison de contraintes de temps et de la disponibilité de la chambre de vieillissement, seules les cordes en polyester et en polyamide ont été soumises au vieillissement en laboratoire parce que : 1) ce sont les matériaux pour lesquels le seuil de perte de propriétés mécaniques entraînant le retrait du service, selon la norme CSA Z259.2.5, n'a pas été atteint au bout de deux ans de vieillissement naturel, et 2) ce sont les principales fibres constitutives des équipements de protection contre les chutes de hauteur. Ces spécimens ont été soumis aux essais de traction.

Des traitements de vieillissement en laboratoire ont également été menés sur des fibres extraites des cordes, notamment les fibres de PE, de PP et de polysteel^{MD} pendant 0,5 et 1 mois (360 et 720 heures). Ces fibres ont, par la suite, été soumises aux essais de caractérisation physico-chimique pour des fins de comparaison ou pour des exigences de la méthode d'analyse elle-même. Les conditions d'exposition de ces traitements sont celles décrites au tableau 2.



Figure 15. Chambre de vieillissement à lampes de Xénon.

Tableau 2. Conditions d'exposition retenues pour le traitement de vieillissement accéléré.

Numéro du cycle	Description	Température de panneau noir non isolé (°C)	Flux énergétique typique	Utilisation courante
3	1,5 heure de lumière à 70 ± 5 %RH 0,5 heure de lumière et aspersion d'eau	77 ± 3	$0,35 \pm 0,02$ W/m ² à 340 nm	Vieillessement de tissus

3.2.3 Essais de traction des cordes

Ces essais ont été effectués sur un banc d'essai normalisé doté d'un système d'acquisition de données automatique de la compagnie Cordages Barry montré à la figure 16. Les extrémités des cordes munies d'épissures sont fixées aux deux traverses de la machine. Une de ces traverses est fixe alors que l'autre est mobile et se déplace à une vitesse de 100 mm/min. Le système d'acquisition permet d'enregistrer le déplacement de la traverse mobile et la force de sollicitation, et de tracer la courbe force/déplacement de la traverse mobile suivant la méthode d'essai normalisée de la norme C.I. 1500, afin de déterminer la force de rupture des cordes sans cyclage, une procédure utilisée couramment lors des essais de rupture des cordes. Le cyclage est décrit dans la norme CI 1500-02 [43]. Il consiste à soumettre la corde à un certain nombre de cycles étirage/relâchement de la force. Habituellement, on étire la corde jusqu'à 80% de la force de rupture avant de la mener à la rupture. Vu qu'au départ de l'essai de traction, on ne connaît

pas préalablement l'effet du vieillissement sur la résistance des cordes, on risque de rompre la corde pendant la procédure de cyclage. Par conséquent, on a choisi de ne pas appliquer le cyclage aux cordes vieilles.

Un total de cinq essais de rupture en traction a été réalisé pour chaque période de vieillissement naturel de 6, 12, 18 et 24 mois, pour chaque type de corde. Dans le cas des cordes en polyester et polyamide vieilles en laboratoire (selon les paramètres décrits au tableau 2), trois essais ont été faits pour chaque période de vieillissement de 2 et 3 mois (1 440 et 2 160 heures respectivement) pour le polyester et de 1 et 2 mois (720 et 1 440 heures respectivement) pour le polyamide. La courbe de force en fonction du déplacement comporte habituellement plusieurs maximums correspondant à la défaillance de chaque toron. La force de rupture est définie comme étant le maximum absolu dans la courbe de force en fonction du déplacement de la traverse mobile. Ce maximum absolu de la courbe (et par conséquent, la force de rupture de la corde) coïncide normalement avec la force de rupture du premier toron sauf dans le cas du polyéthylène qui exhibe de la striction lors de la sollicitation mécanique. Pour ce dernier, la force de rupture est prise comme étant le maximum de la courbe.

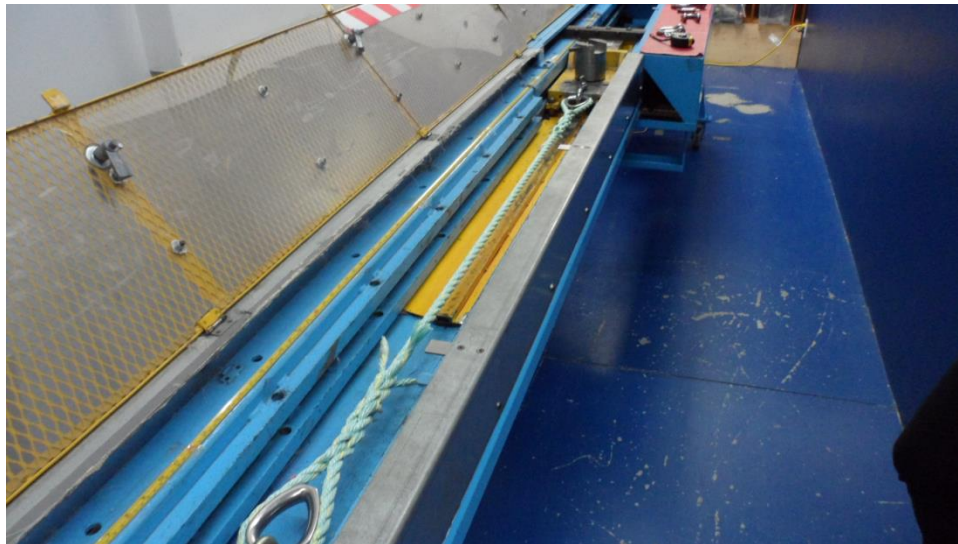


Figure 16. Banc d'essai normalisé de la compagnie Cordages Barry.

3.3 Essais de caractérisation physico-chimique

3.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Ces analyses ont été réalisées dans le but d'identifier la structure chimique du matériau d'après son spectre d'absorption dans l'infrarouge. Cette technique s'appuie sur le principe soutenant que lorsqu'un polymère est illuminé avec du rayonnement infrarouge, l'interaction entre les deux se manifeste au moyen de vibrations de molécules. Ces vibrations se produisent lorsque les molécules absorbent de l'énergie à une fréquence spécifique qui est propre à chaque espèce chimique. Ainsi, en repérant l'emplacement des bandes d'absorption du spectre infrarouge, on peut en déduire les différents groupements chimiques qui composent le matériau. Les réactions

qui interviennent dans le processus de dégradation mènent souvent à la formation de nouveaux groupements chimiques, de sorte qu'en comparant les spectres du matériau avant et après vieillissement, on peut tirer des conclusions sur les mécanismes de dégradation. De même, on peut également effectuer des analyses quantitatives pour estimer l'évolution de la concentration d'une certaine espèce chimique au cours du vieillissement. Pour effectuer des analyses qualitatives, on peut se servir de deux méthodes d'échantillonnage : la transmission et la réflexion totale atténuée (RTA). Lors des analyses par transmission, le faisceau infrarouge traverse l'épaisseur d'un échantillon préalablement préparé, tandis que les analyses par RTA se limitent à la surface du matériau. La méthode d'échantillonnage par transmission est préférable, car elle permet d'effectuer des analyses quantitatives au moyen desquelles on peut estimer la concentration d'une espèce chimique donnée. La préparation des échantillons pour les analyses par transmission dépend du type de fibre à analyser. Pour les fibres de polyester et de polyamide, dont le diamètre est faible, une pastille de bromure de potassium (KBr) est préparée en dissolvant une faible quantité de polymère dans un solvant convenable (environ 0,5 mg de polymère dans 0,5 ml de solvant) pour ensuite mélanger la solution avec 25 mg de bromure de potassium. Ce mélange est chauffé afin d'évaporer le solvant et la pastille est fabriquée avec une presse manuelle. Les échantillons pour l'analyse en transmission des fibres de polyéthylène, de polypropylène et de polysteel^{MD}, dont l'épaisseur est plus importante, sont préparés par écrasement d'une seule fibre ayant une longueur approximative de 5 mm à l'aide d'une cellule de compression en diamant.

La concentration des espèces chimiques peut être calculée à l'aide de l'équation de Beer-Lambert :

$$A(\lambda_i) = \varepsilon(\lambda_i)c_i d \quad (1)$$

où $A(\lambda_i)$ correspond à l'absorbance de l'espèce chimique, i à la longueur d'onde λ , ε désigne le coefficient d'extinction molaire de l'espèce chimique i à la longueur d'onde λ , c_i est la concentration de l'espèce chimique i , et d constitue la profondeur de pénétration du rayonnement absorbé.

3.3.2 Analyses par calorimétrie différentielle à balayage

Les traitements de vieillissement auxquels on soumet les différentes fibres des cordes peuvent aussi entraîner un changement de leur cristallinité, ce qui pourrait avoir un effet sur leur résistance mécanique. En raison de ceci, des analyses ont été menées pour suivre l'évolution de la cristallinité des fibres. Pour estimer la cristallinité des polymères, l'une des méthodes les plus utilisées est de comparer l'enthalpie de fusion d'un échantillon du matériau analysé (obtenue à partir de l'aire sous le pic de fusion de la courbe de flux de chaleur) avec l'enthalpie de fusion pour un cristal de dimensions infinies du même matériau (ces données sont tabulées pour chaque polymère semi-cristallin). La cristallinité du matériau est donnée par l'équation suivante :

$$X_{cr} = \frac{H_{ms}}{H_{m0}} \quad (2)$$

où X_{cr} désigne la fraction cristalline du matériau, H_{ms} correspond à l'enthalpie de fusion de l'échantillon analysé et H_{m0} est l'enthalpie du matériau complètement cristallin.

L'essai lui-même consiste à prendre une petite quantité de polymère (entre 5 et 10 mg), la déposer dans un creuset pour ensuite l'étancher avec un couvercle et la soumettre à un balayage en température à une vitesse constante de 10 °C/min. Le flux de chaleur résultant est enregistré par le logiciel de l'appareil.

3.3.3 Diffraction des rayons X

Parfois les analyses par calorimétrie différentielle s'avèrent difficiles à réaliser pour de nombreuses raisons. Dans notre cas par exemple, les fibres de polyester et de polyamide sont si fines et légères qu'il est souvent difficile de rassembler dans un creuset la quantité optimale de polymère pour avoir un bon rapport signal/bruit lors de l'analyse calorimétrique. Une façon de pallier ces inconvénients est de trouver une technique alternative pour calculer la cristallinité des fibres telle que la diffraction des rayons X. Le principe de fonctionnement de cette technique peut être décrit ainsi : lorsqu'un faisceau de rayons X touche un échantillon, les cristaux présents dans sa structure diffractent le faisceau dans des directions préférentielles. La somme des contributions de chaque entité cristalline crée un pic dans le spectre d'intensité en fonction de l'angle de diffraction (2θ). On peut donc savoir si un matériau comporte des cristaux et déterminer l'orientation des ceux-ci d'après l'angle où se situent les pics de diffraction. La cristallinité du matériau peut enfin être calculée en faisant le rapport entre l'intensité de la lumière diffractée par la phase cristalline et la lumière diffractée par la phase amorphe, selon l'équation suivante :

$$X_{cr} = \frac{I_t - I_a}{I_t - I_{bl}} \quad (3)$$

où X_{cr} est la fraction cristalline du matériau, I_t est l'aire totale sous la courbe du profil d'intensité, I_a est l'intensité sous le profil de diffraction amorphe et I_{bl} est l'aire sous la ligne de base. Les analyses de diffraction des rayons X se réalisent à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'pert Pro, montré à la figure 17.



Figure 17. Diffractomètre utilisé pour les essais de diffraction des rayons X.

3.3.4 Rhéologie

Certains polymères comme le polyéthylène et le polypropylène ne peuvent pas être dissous aisément à l'aide d'un solvant, ce qui rend difficile la mesure de leur viscosité avec un viscosimètre capillaire. Afin de contourner cette difficulté, on se sert des analyses par rhéologie pour estimer la viscosité des fibres de polyoléfine. La viscosité newtonienne du polymère fondu peut être décrite au moyen de la relation suivante :

$$[\eta_0] = kM^\alpha \quad (4)$$

où η_0 correspond à la viscosité au plateau newtonien, M est la masse molaire moyenne en poids, α est une constante qui peut prendre les valeurs 1 ou 3,4 lorsque la masse du polymère dépasse un seuil critique pour former des enchevêtrements intermoléculaires (nœuds physiques), et k est une constante qui dépend du matériau et de la température. Lorsque le taux de cisaillement est zéro, la viscosité Newtonienne η_0 est calculée par l'ajustement de la courbe de viscosité en fonction du taux de cisaillement en utilisant la fonction de Carreau :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{[1 + (\eta_1 \dot{\gamma})^2]^{(1-n)/2}} \quad (5)$$

où $\dot{\gamma}$ correspond au taux de cisaillement et η_1 et n sont des constantes calculées à l'aide d'une régression des moindres carrés en utilisant l'outil SOLVEUR du logiciel EXCEL (Microsoft). Bien que la valeur de la masse molaire ne puisse pas être déterminée directement par cette technique, elle permet néanmoins d'observer et de comparer le comportement de la viscosité newtonienne en fonction de la durée du traitement de vieillissement. Pendant l'essai, le rhéomètre, doté d'un système automatique d'acquisition de données, applique un cisaillement à fréquence variable sur le polymère fondu. L'extrapolation de la valeur de viscosité à taux de cisaillement nul de la courbe obtenue permet d'estimer la valeur de la viscosité newtonienne.

3.3.5 Microscopie électronique à balayage

Cette technique est utilisée pour analyser la surface des fibres après vieillissement. Son principe de fonctionnement s'appuie sur l'interaction entre les électrons provenant d'un faisceau qui balaient la surface de l'échantillon et les électrons de l'échantillon lui-même qui génère des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés qui sont collectés par un capteur et transformés en signal pour générer une image topographique de la surface de l'échantillon [45].

3.4 Analyses statistiques

Le test t de Student a été utilisé afin de vérifier si les traitements de vieillissement entraînent un changement réel des propriétés mécaniques des cordes. D'un point de vue statistique, ceci se traduit par une différence significative entre les moyennes de la force de rupture des cordes non vieilles et celles des cordes ayant été vieilles en plein air pour des durées différentes. Ainsi, on

vérifie l'hypothèse qui soutient que les deux échantillons qui sont comparés proviennent de populations distinctes ayant des moyennes significativement différentes. La vérification de l'hypothèse se fait entre l'échantillon non vieilli et l'échantillon vieilli en plein air pour chacune des durées d'exposition choisies, en comparant la valeur de la statistique t des moyennes de la force de rupture et de l'allongement à la rupture.

4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Essais mécaniques sur les cordes vieilles naturellement

La caractérisation mécanique des cordes avant et après le traitement de vieillissement naturel a été réalisée au moyen des essais de rupture en traction. La force et l'allongement à la rupture ont été déterminés (voir figures 18 à 24) pour chaque durée de vieillissement (6, 12, 18 et 24 mois). Le tableau 3 résume les résultats de la force de rupture obtenus pour chaque corde lors des essais de caractérisation mécanique. Dans les graphiques des figures 18 à 24, la résistance minimale de 27 kN requise par les normes CAN/CSA « F_{crit} » a été tracée (ligne pointillée) afin d'illustrer l'évolution et la comparaison de la résistance résiduelle des cordes vieilles par rapport à « F_{crit} ».

Tableau 3. Résumé des résultats des tests de force de rupture pour l'ensemble des cordes étudiées.

Condition	Propriété	Polyamide (PA6)	Polyester (PET)	Polypropylène (PP)	Polyéthylène (PE)	Polysteel ^{MD}	Multiline	Kernmantle
Non vieillie	Force de rupture (kN) †	41,96 ± 2,05	38,53 ± 0,95	30,62 ± 0,10	22,62 ± 0,82	45,28 ± 1,08	42,85 ± 1,25	42,05 ± 2,62
	Allongement à la rupt. ϵ (%) ⁺	39,79 ± 0,84	23,6 ± 0,24	25,48 ± 1,97	30,88 ± 0,43	17,51 ± 0,31	24,21 ± 0,53	38,3 ± 1,21
Vieillie 6 mois	Force de rupture (kN)	38,41 ± 0,62 p* = 0,006	39,41 ± 2,84 p = 0,528	27,90 ± 0,25 p < 0,0001	22,61 ± 0,10 p = 0,985	43,16 ± 1,04 p = 0,0134	43,01 ± 0,93 p = 0,824	42,15 ± 2,96 p = 0,954
	Rétention force de rupture‡	92 %	102 %	91 %	100 %	95 %	100 %	100 %
	Allongement à la rupt. ϵ (%)	49,59 ± 0,31 p < 0,0001	26,31 ± 1,83 p = 0,0187	27,39 ± 1,38 p = 0,14	22,72 ± 0,92 p < 0,0001	18,24 ± 0,83 p = 0,1	26,84 ± 1,53 p = 0,0112	48,86 ± 0,57 p < 0,0001
Vieillie 12 mois	Force de rupture (kN)	33,10 ± 1,49 p < 0,0001	33,53 ± 2,57 p = 0,0035	17,41 ± 0,56 p < 0,0001	22,41 ± 0,34 p = 0,617	26,79 ± 0,82 p < 0,0001	41,65 ± 0,81 p = 0,11	41,03 ± 3,53 p = 0,617
	Rétention force de rupture	79 %	87 %	57 %	89 %	39 %	97 %	98 %
	Allongement à la rupt. ϵ (%)	50,25 ± 1,42 p < 0,0001	28,23 ± 0,37 p < 0,0001	16,57 ± 0,6 p < 0,0001	31,52 ± 0,5 p = 0,0648	12,97 ± 0,53 p < 0,0001	27,96 ± 0,46 p < 0,0001	45,45 ± 0,97 p < 0,0001
Vieillie 18 mois	Force de rupture (kN)	32,83 ± 1,96 p < 0,0001	31,22 ± 3,09 p = 0,001	12,89 ± 0,76 p < 0,0001	21,67 ± 0,13 p = 0,0353	22,76 ± 0,63 p < 0,0001	40,16 ± 1,51 p = 0,0153	41,60 ± 3,56 p = 0,824
	Rétention force de rupture	78 %	81 %	42 %	96 %	50 %	94 %	99 %
	Allongement à la rupt. ϵ (%)	46,93 ± 0,98 p < 0,0001	27,79 ± 1,61 p = 0,0004	14,88 ± 0,62 p < 0,0001	34,98 ± 0,42 p < 0,0001	13,06 ± 0,66 p < 0,0001	27,05 ± 0,8 p = 0,0002	46,99 ± 2,36 p < 0,0001
Vieillie 24 mois	Force de rupture (kN)	29,25 ± 0,79 p < 0,0001	29,25 ± 1,60 p < 0,0001	6,34 ± 0,42 p < 0,0001	21,80 ± 0,25 p = 0,0668	19,54 ± 1,61 p < 0,0001	37,86 ± 2,54 p = 0,0043	41,46 ± 1,63 p = 0,686
	Rétention force de rupture	70 %	76 %	21 %	96 %	43 %	80 %	99 %
	Allongement à la rupt. ϵ (%)	44,93 ± 0,81 p < 0,0001	26,75 ± 0,28 p < 0,0001	9,93 ± 1 p < 0,0001	34,51 ± 0,62 p < 0,0001	12,14 ± 0,44 p < 0,0001	27,16 ± 1,3 p = 0,0015	46,28 ± 1,7 p < 0,0001

† Moyenne ± écart-type pour cinq essais (n = 5)

⁺ Allongement à la rupture ϵ (%) = $\frac{\Delta L}{L} \times 100$ où ΔL = accroissement de l'élongation de la corde et L = longueur initiale de la corde

‡ Variable exprimée en % de la force de rupture de la corde non vieillie

*Valeur p calculée par la loi Student bilatérale, différence significative entre moyennes si $p \leq 0,05$

4.1.1 Polyamide

Les cordes en polyamide affichent une perte continue de résistance mécanique à la suite d'une exposition en plein air, comme illustré à la figure 18. Après deux ans d'exposition, la résistance résiduelle ne descend toutefois pas au-dessous du seuil critique de 27 kN exigé par la famille de normes CAN/CSA Z259 sur la protection contre les chutes de hauteur. Le processus de vieillissement se traduit par une perte significative de la force de rupture résiduelle allant jusqu'au 30 % de la valeur initiale. L'allongement à la rupture, par contre, augmente de 38 à 45 % à l'issue du traitement de vieillissement pendant deux ans d'exposition, ce qui constitue un avantage lors d'une sollicitation mécanique, car la corde est en mesure de supporter une déformation plus importante avant d'atteindre la défaillance. Il faut remarquer que malgré l'augmentation de l'allongement à la rupture, la longueur de la corde quant à elle diminue de 7 % après vieillissement. Ce phénomène est abordé plus en détail à la section « caractérisation physico-chimique des cordes ».

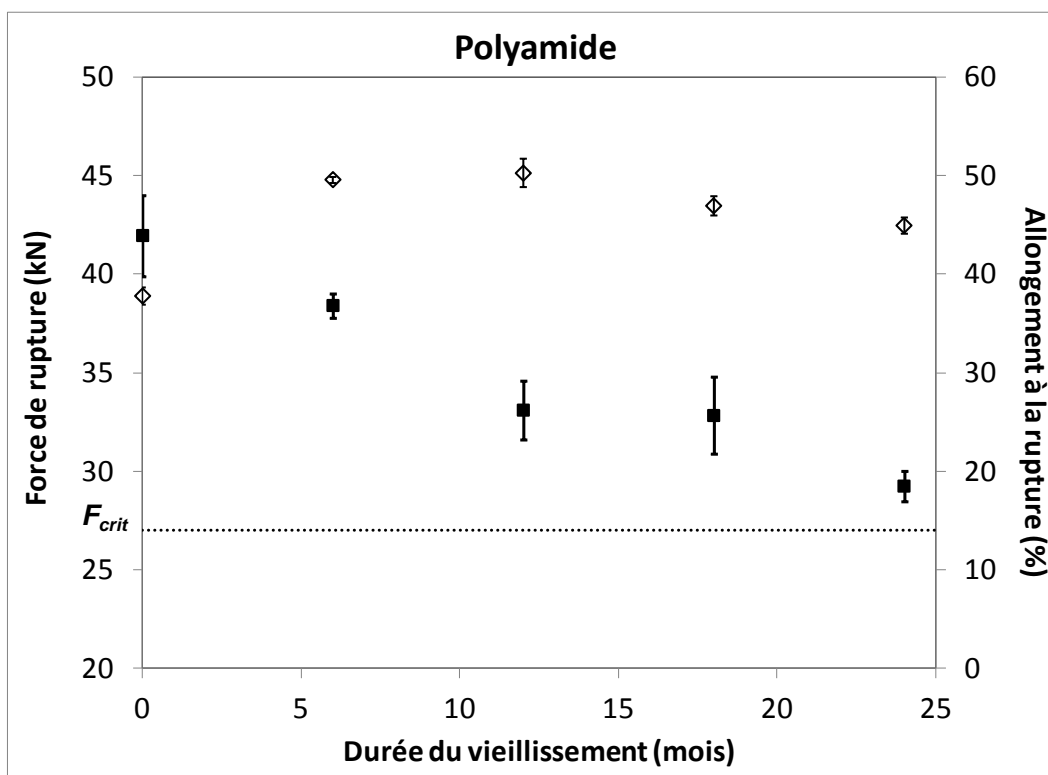


Figure 18. Force de rupture (■) et allongement à la rupture (◇) en fonction de la durée du vieillissement, pour le polyamide (moyenne et écart-type).

4.1.2 Multiline

L'effet du traitement de vieillissement sur la résistance mécanique des cordes en multiline n'est visible qu'après une période d'exposition en plein air de 12 mois. Ainsi, après cette période, on peut voir une légère diminution de la force qu'on ne voyait pas après 6 mois d'exposition (figure 19). Après une exposition de 24 mois en plein air, les cordes en multiline retiennent encore environ 80 % de leur force de rupture originale. Cela peut être expliqué par le fait que chacun des trois torons qui constituent la corde est renforcé par des brins de polypropylène. Par ailleurs, l'allongement à la rupture exhibe une légère augmentation à la suite d'une exposition en plein air. Le comportement mécanique des cordes en multiline contre les effets de vieillissement est exceptionnel lorsque comparé aux autres cordes ayant une construction similaire, c'est-à-dire à trois torons torsadés (Tableau 3). En effet, parmi ces cordes, seule celle en polyéthylène possède une meilleure rétention de sa force de rupture pendant le vieillissement. Toutefois, elle ne satisfait pas aux exigences de la norme CAN/CSA Z259 en matière de force de rupture du matériau à l'état neuf. Il faut rappeler que la corde de Kernmantle, qui offre une meilleure performance en termes de rétention de force de rupture que la corde en multiline, n'est pas formée de torons torsadés, mais plutôt d'une structure gaine-âme.

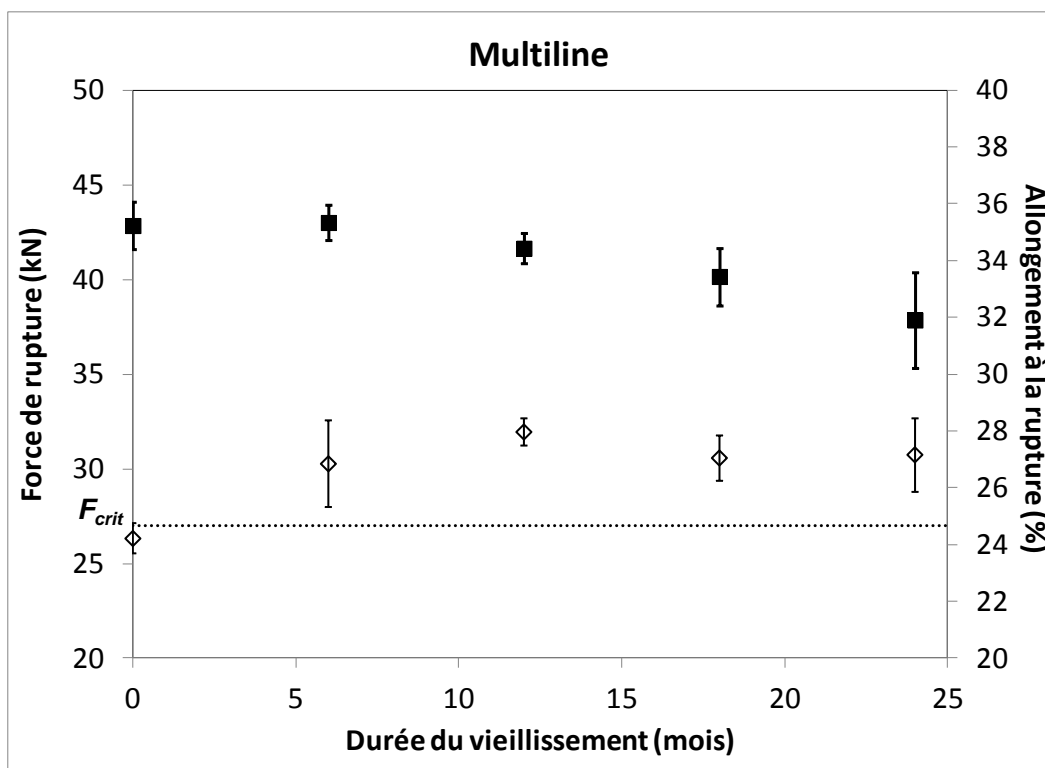


Figure 19. Force de rupture (■) et allongement à la rupture (◇) en fonction de la durée du vieillissement, pour le multiline (moyenne et écart-type).

4.1.3 Polyester

D'après la figure 20 et le tableau 3, les effets nuisibles du vieillissement sur les cordes en polyester (PET) ne se manifestent qu'à partir de douze mois d'exposition en plein air. Les cordes subissent alors une perte rapide de résistance en traction. À partir de ce moment-là, la force de rupture continue de diminuer, mais plus lentement, jusqu'à ce que la résistance mécanique résiduelle atteigne 76 % de la force de rupture initiale après 24 mois de traitement. Pour l'allongement à la rupture, le traitement de vieillissement naturel entraîne une augmentation de ce paramètre pour toutes les durées d'exposition. Le maximum de l'allongement a lieu après 12 mois d'exposition.

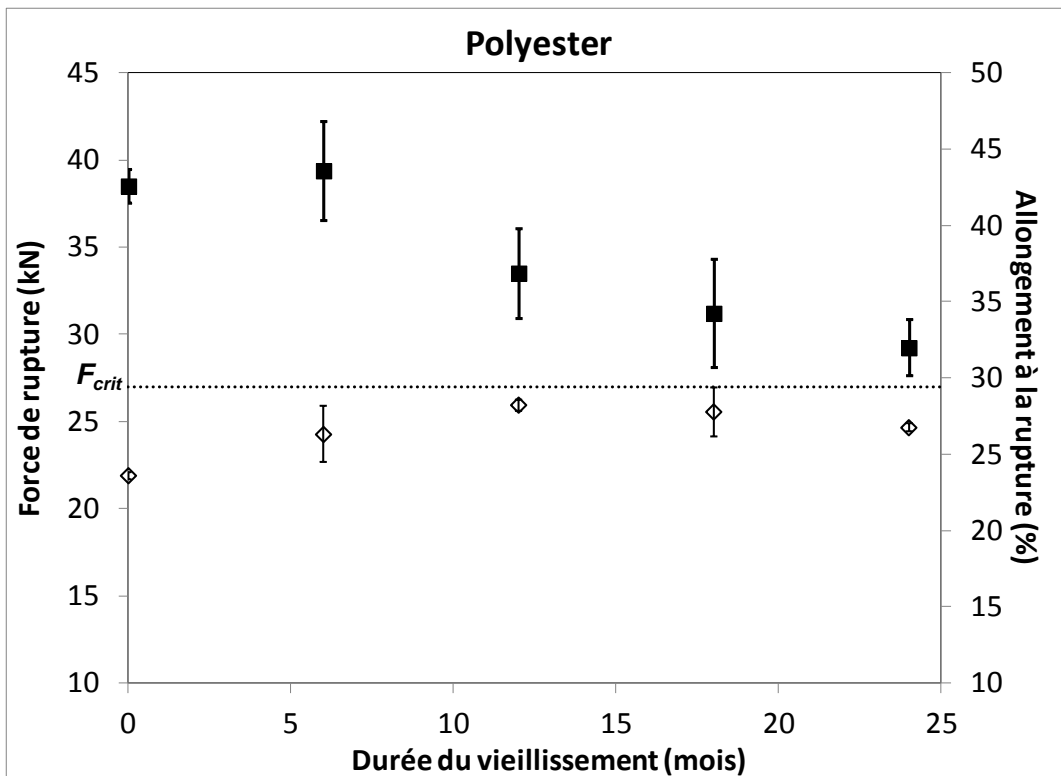


Figure 20. Force de rupture (■) et allongement à la rupture (◇) en fonction de la durée du vieillissement, pour le polyester (moyenne et écart-type).

4.1.4 Polypropylène

Les cordes en polypropylène exhibent la pire performance en termes de résistance mécanique après vieillissement parmi toutes les cordes étudiées (tableau 3 et figure 21). Cela est illustré par l'énorme perte de résistance des cordes vieilles, qui s'élève à 80 % au bout de deux ans d'exposition. Ces résultats mettent en évidence que le polypropylène n'est pas un matériau adéquat pour la fabrication de cordes d'assurance verticales. D'ailleurs, l'ensemble des normes nord-américaines (OSHA, ANSI, CSA) recommande de ne pas utiliser le polypropylène dans des situations où la vie humaine doit être protégée et comme composants porteurs de charge lors de la

manutention de charges pesantes. Contrairement aux autres cordes, l'allure de la courbe d'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement garde une forte ressemblance avec la courbe de force de rupture, ce qui suggère que les deux paramètres sont reliés.

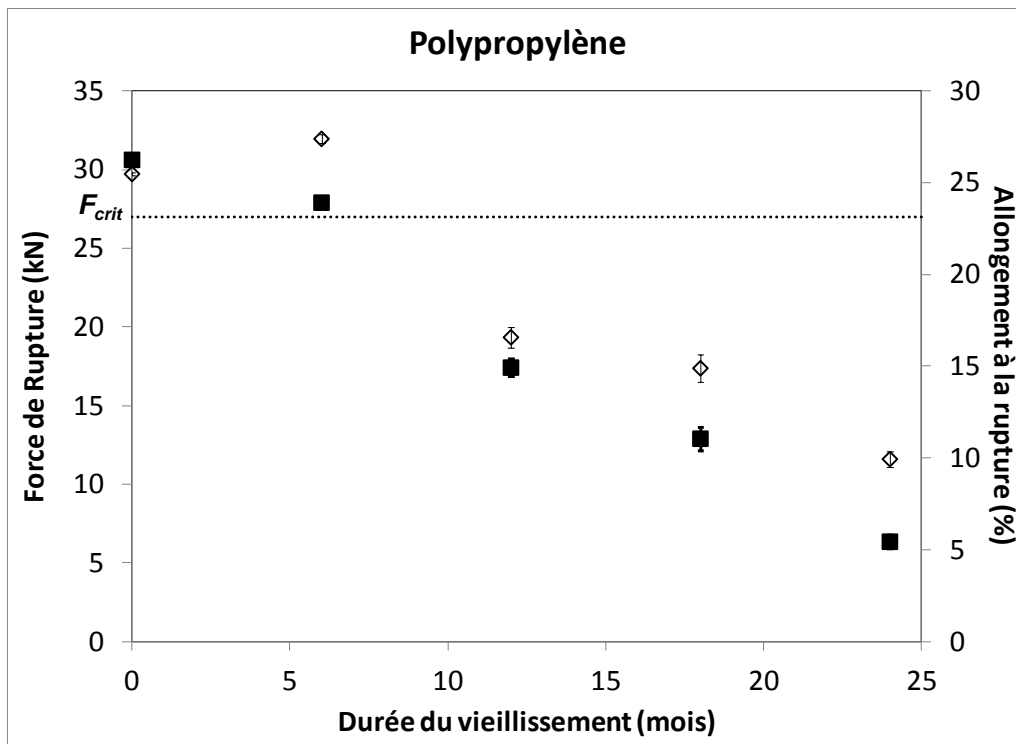


Figure 21. Force de rupture (■) et allongement à la rupture (◇) en fonction de la durée du vieillissement, pour le polypropylène (moyenne et écart-type).

4.1.5 Polyéthylène

D'après la figure 22, on voit que l'effet du traitement de vieillissement sur la force de rupture des cordes en polyéthylène (PE) est négligeable. Cela est d'ailleurs validé par les analyses statistiques des échantillons mis à l'essai qui montrent qu'il n'y a pas de différence significative entre la force de rupture du matériau neuf et celui qui a vieilli (tableau 3). Les résultats montrent que le polyéthylène offre une performance adéquate au regard des effets nuisibles des expositions prolongées aux agents environnementaux. Cependant, les cordes en polyéthylène ne respectent pas les critères de résistance minimale à l'état neuf. La moyenne de la force de rupture du PE non vieilli, mesurée lors des essais de traction, est de 22,6 kN, bien en deçà du seuil de 27 kN dicté par les normes CSA. De même, on remarque que l'allongement à la rupture du PE affiche d'abord une diminution importante après six mois de traitement pour ensuite remonter et prendre des valeurs supérieures à celui du matériau non vieilli. Les raisons de ce comportement sont discutées plus en profondeur dans la section sur la caractérisation physico-chimique.

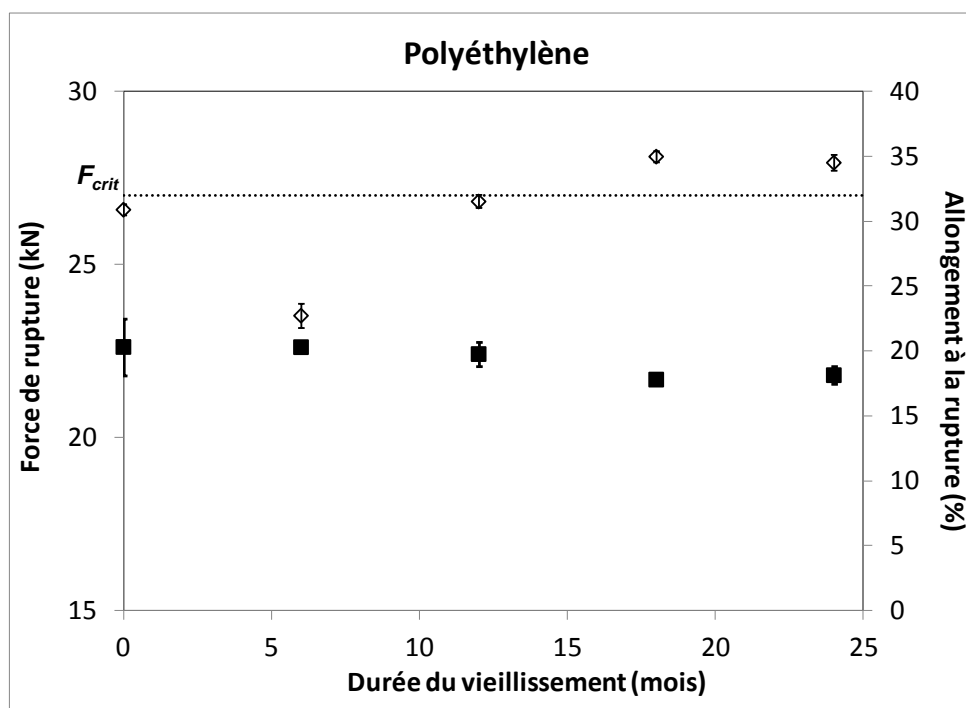


Figure 22. Force de rupture (■) et allongement à la rupture (◇) en fonction de la durée du vieillissement, pour le polyéthylène (moyenne et écart-type).

4.1.6 Polysteel^{MD}

Le polysteel^{MD} est, avec le polypropylène, le seul matériau dont la force de rupture est passée au-dessous du seuil de résistance minimale stipulée par la norme CSA Z259 à la suite des traitements de vieillissement naturel. Le cas du polysteel^{MD} est particulièrement révélateur, car sa valeur de force de rupture initiale est comparable à celle d'autres cordes, comme celles en multiligne, qui offrent une bonne performance vis-à-vis du vieillissement lorsqu'on les utilise dans la fabrication de lignes d'assurance verticales. À la figure 23, on voit qu'à l'issue du traitement de vieillissement, la diminution de la force de rupture dépasse 55 % de la valeur initiale, se situant aux alentours de 20 kN, bien au-dessous du 27 kN requis par les normes CSA. Hormis le résultat obtenu après six mois, on peut observer que l'allongement à la rupture diminue avec la durée de vieillissement, alors que les autres cordes exhibent une augmentation de l'allongement à la rupture après vieillissement. La combinaison de la diminution de l'allongement à la rupture et de la forte perte de résistance mécanique observée à la fin du traitement fait de cette corde un mauvais choix pour la fabrication de cordes d'assurance verticales.

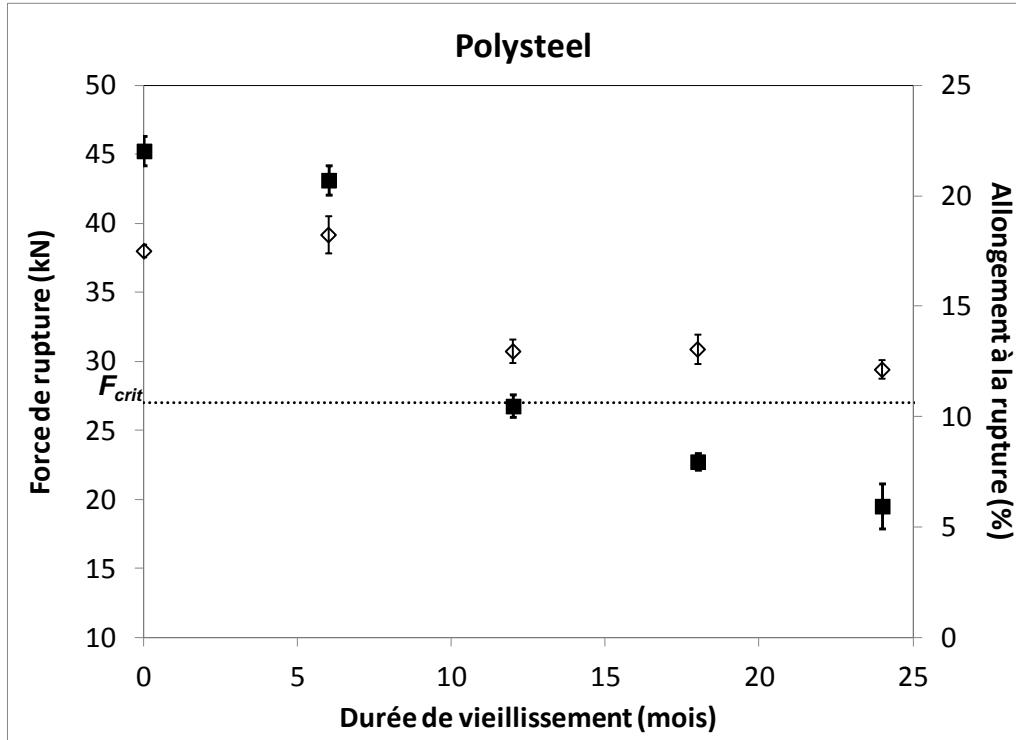


Figure 23. Force de rupture (■) et allongement à la rupture (◇) en fonction de la durée du vieillissement, pour le polysteel^{MD} (moyenne et écart-type).

4.1.7 Kernmantle

Le traitement de vieillissement naturel n'a guère d'influence sur la résistance mécanique des cordes en kernmantle (figure 24). D'ailleurs, les résultats affichés au tableau 3 montrent qu'il n'y a pas de différence significative du point de vue statistique entre la moyenne de force de rupture du matériau vieilli et celle du matériau neuf pour toutes les durées de traitement. La bonne performance mécanique du kernmantle à l'égard du traitement de vieillissement provient de sa méthode de construction gaine-âme. Ainsi, la composante « gaine » fournit la protection contre les agents de vieillissement (rayonnement solaire, humidité) tandis que la composante « âme » contribue à la bonne tenue mécanique. Il faut souligner que ces cordes sont les plus coûteuses parmi l'ensemble des cordes étudiées, ce qui limite leur utilisation. Puisque la corde en kernmantle résiste bien aux effets du vieillissement, elle constitue probablement le choix le plus convenable pour une utilisation à long terme.

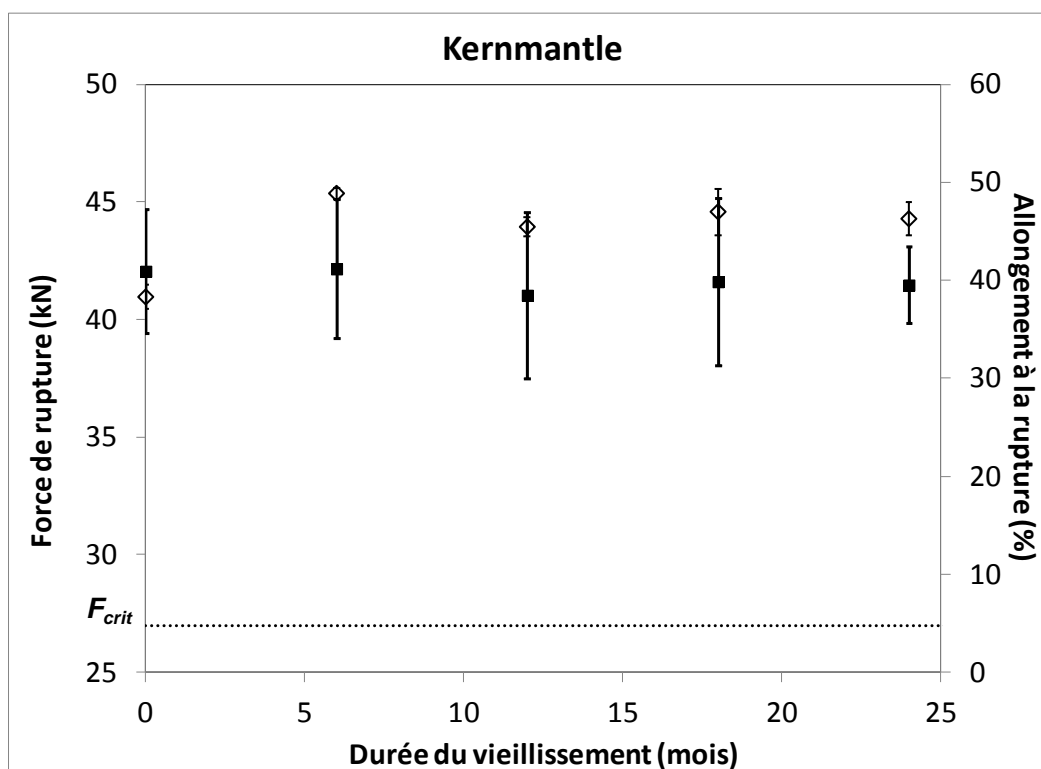


Figure 24. Force de rupture (■) et allongement à la rupture (◇) en fonction de la durée du vieillissement, pour le kernmantle (moyenne et écart-type).

4.2 Essais mécaniques sur les cordes vieilles en laboratoire

Des essais de vieillissement accéléré en laboratoire ont été menés sur des cordes en polyester et en polyamide afin d'élargir l'ensemble de données reliées au vieillissement et de disposer d'un plus grand nombre de données pour élaborer le modèle prédictif. Les résultats des tests mécaniques des cordes vieilles en laboratoire pendant 1, 2 et 3 mois sont présentés au tableau 4.

Tableau 4. Force et élongation à la rupture des cordes en polyester et en polyamide, vieilles en laboratoire.

	Polyester (PET)				Polyamide (PA6)			
	Vieillie 2 mois		Vieillie 3 mois		Vieillie 1 mois		Vieillie 2 mois	
	F_{rupt} (kN)	ϵ (%)	F_{rupt} (kN)	ϵ (%)	F_{rupt} (kN)	ϵ (%)	F_{rupt} (kN)	ϵ (%)
Moyenne	35,96	31,35	34,33	30,77	34,48	55,2	25,82	48,22
Écart type	3,38	2,20	0,77	2,70	1,7	5,26	0,72	2,10

En comparant les données des tableaux 3 et 4 et des figures 25 et 26, on s'aperçoit qu'au bout de trois mois de vieillissement accéléré, la force moyenne de rupture des cordes en polyester est

toujours plus élevée que celle des cordes en polyester qui ont subi 24 mois de vieillissement naturel, ce qui veut dire qu'on ne peut pas étendre le domaine d'interpolation du modèle prédictif des cordes en polyester à partir de ces résultats de vieillissement en laboratoire. La résistance des cordes en polyamide, en revanche, tombe au-dessous de 27 kN au bout de deux mois de vieillissement accéléré. Même s'il n'est pas souhaitable d'établir une relation directe entre les durées de vieillissement naturel et en laboratoire, les résultats du tableau 4 suggèrent que le polyester offre une meilleure performance que le polyamide en termes de rétention de résistance mécanique à la suite des expositions aux agents de vieillissement climatique.

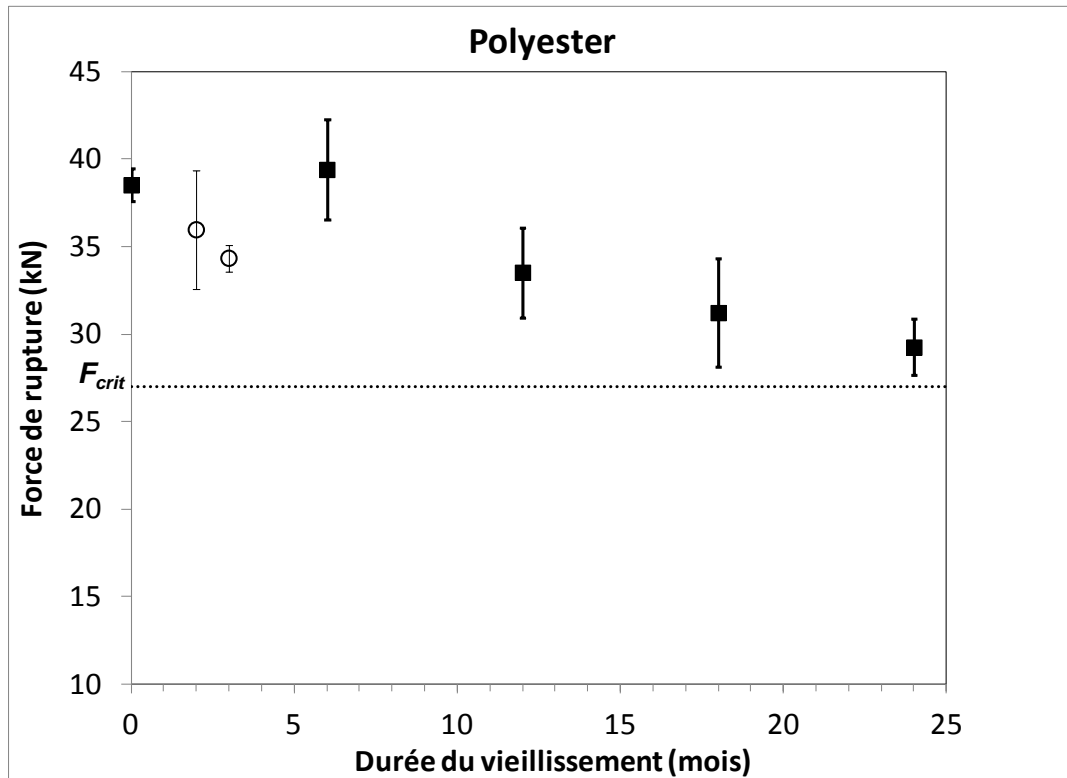


Figure 25. Force de rupture des cordes en polyester vieilles naturellement (■) et en laboratoire (○) (moyenne et écart type).

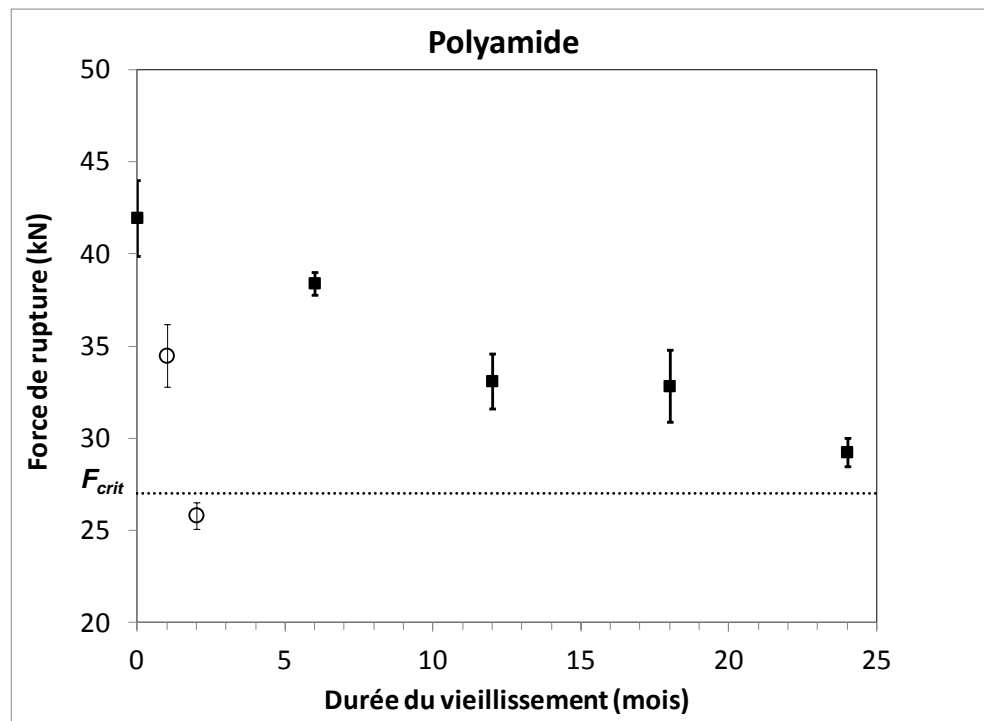


Figure 26. Force de rupture des cordes en polyamide vieilles naturellement (■) et en laboratoire (○) (moyenne et écart type).

4.3 Caractérisation physico-chimique des fibres vieilles naturellement ou en laboratoire

Les essais de caractérisation physico-chimique ont été réalisés dans le but de cibler des phénomènes à l'échelle moléculaire et macromoléculaire déclenchés par l'exposition des cordes étudiées aux éléments environnementaux. L'objectif spécifique était de déceler les possibles liens entre ces phénomènes et le comportement mécanique des cordes observé lors des essais de rupture en traction après vieillissement (naturel ou en laboratoire). Ces essais de caractérisation physico-chimiques ont été réalisés sur des fibres vieilles naturellement ou, lorsque la méthode de caractérisation exige une quantité plus importante de matériau ou un contrôle plus serré de la surface de la corde en contact avec les agents de vieillissement, sur des fibres vieilles en laboratoire, et ce, pour les durées de vieillissement suivantes :

- 1) Polyester (PET) : les cordes ont été vieilles naturellement pendant 24 mois et vieilles en laboratoire pendant 2 et 3 mois (1 440 et 2 160 heures);
- 2) Polyamide (PA6) : les cordes ont été vieilles naturellement pendant 24 mois et vieilles en laboratoire pendant 1 et 2 mois (720 et 1 440 heures);
- 3) Polyéthylène (PE) : les cordes ont été vieilles naturellement pendant 24 mois et les fibres extraites des cordes ont été vieilles en laboratoire pendant 0,5 et 1 mois (360 et 720 heures);

- 4) Polypropylène (PP): les cordes ont été vieilles naturellement pendant 24 mois et les fibres extraites des cordes ont été vieilles en laboratoire pendant 0,5 et 1 mois (360 et 720 heures);
- 5) Polysteel^{MD} : les cordes ont été vieilles naturellement pendant 24 mois et les fibres extraites des cordes ont été vieilles en laboratoire pendant 0,5 et 1 mois (360 et 720 heures).

Il faut préalablement préciser que les changements de comportement mécanique ne peuvent pas être entièrement expliqués par une modification des propriétés physico-chimiques des matériaux qui constituent les cordes à la suite de l'exposition en plein air. Cela est mis en évidence par le kernmantle, dont la méthode de fabrication (structure gaine-âme) lui confère une excellente résistance face aux effets nuisibles des agents de vieillissement environnementaux même s'il est fait de fibres de polyester et de polyamide qui s'avèrent enclines à subir des réactions de dégradation hydrolytique et photochimique. D'ailleurs, même si l'étude comporte sept types de cordes, il n'y a que cinq types de fibre différents à analyser, puisque les composantes du kernmantle sont des fibres de polyester et de polyamide alors que les composantes du multiligne sont des fibres de polyester et de polypropylène. Par conséquent, pour le kernmantle et le multiligne, on rapportera plutôt les résultats des analyses menées sur leurs composantes constitutives, soit les fibres de polyester et de polyamide pour le kernmantle, et les fibres de polyester et de polypropylène pour le multiligne. Un compte-rendu des analyses effectuées sur les fibres et une discussion portant sur la relation entre les résultats des analyses physico-chimiques de ces fibres et le comportement mécanique des cordes suivent.

4.3.1 *Fibres de polyester (PET)*

D'après la littérature portant sur la dégradation du téréphtalate de polyéthylène, on sait que ce matériau est susceptible de subir des réactions d'hydrolyse et de photo-oxydation lorsqu'il est en contact avec l'humidité et exposé au rayonnement solaire. Les essais de rupture en traction de la corde de polyester montrent une diminution d'environ 25 % de la force de rupture originale au bout de 24 mois d'exposition en plein air. Bien que, comme précisé auparavant, il y ait d'autres facteurs qui jouent un rôle outre les propriétés des fibres lors de la rupture d'une corde, il est raisonnable de s'attendre à ce que les fibres de polyester subissent un processus de dégradation chimique au cours du traitement de vieillissement naturel.

4.3.1.1 *Analyses par spectroscopie IRTF*

Les analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des fibres de polyester ont été réalisées selon la méthode de la pastille de bromure de potassium. Le spectre du matériau, après six mois d'exposition en plein air, révèle l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption située à 3300 cm^{-1} dans la région hydroxyle (entre 3200 et 3500 cm^{-1}) (figure 27). Cette bande a été assignée de façon spéculative à la vibration d'étirement de la liaison -OH au sein des groupements d'acide carboxylique qui se seraient potentiellement formés, soit comme conséquence d'une réaction de photo-oxydation, soit à l'issue d'une réaction d'hydrolyse touchant la liaison ester [[28], [46]]. Afin d'établir la contribution relative de chacune des deux réactions (photo-oxydation et hydrolyse), il serait souhaitable de faire une analyse quantitative des bandes résultant de l'hydrolyse. Toutefois, ces bandes chevauchent celles déjà présentes dans le spectre du matériau non vieilli, ce qui rend une telle analyse non viable. À mesure que le temps d'exposition augmente, la bande à 3300 cm^{-1} disparaît du spectre de la fibre vieillie (figure 27).

Faute d'évidences à l'appui, il serait osé d'avancer une hypothèse pour expliquer ce phénomène; la détermination du mécanisme qui mène à ce résultat requiert une étude approfondie qui dépasse le cadre et la portée de ce projet.

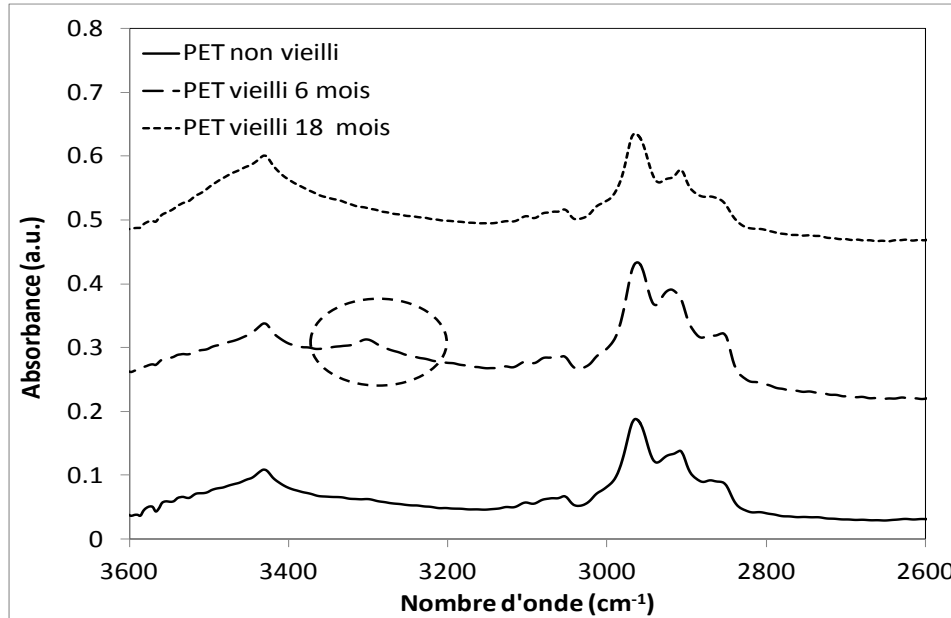


Figure 27. Spectres du PET à différentes durées de vieillissement. La nouvelle bande d'absorption est encerclée.

4.3.1.2 Analyses par calorimétrie différentielle à balayage

La comparaison des thermogrammes du polyester, autant à l'état neuf qu'après vieillissement, révèle l'apparition graduelle de plusieurs épaulements à mesure que le temps de vieillissement augmente. Ainsi, selon la figure 28, le pic de fusion cristallin du matériau non vieilli ne comporte que deux maximums bien définis, alors qu'après 12 mois de vieillissement on peut apercevoir un troisième maximum et, au bout de 24 mois, le pic de fusion cristallin compte au moins cinq épaulements. Il est probable que le développement d'épaulements avec le temps de vieillissement soit le résultat d'un élargissement du spectre de tailles des cristaux, qui a lieu comme conséquence d'un phénomène de recristallisation. Au cours de la recristallisation, des molécules plus petites et mobiles issues des réactions de coupure de chaîne ayant lieu pendant le vieillissement viennent s'insérer dans des cristaux déjà existants, rallongeant ainsi leur taille.

L'étendue du processus de recristallisation détermine alors la taille des cristaux qui en résultent. Ce processus est favorisé par les coupures de chaîne polymères qui peuvent avoir lieu au sein de la phase amorphe du PET, car les chaînes issues de ce processus possèdent une mobilité plus importante en vertu de leur plus petite taille. Cette plus grande mobilité leur permet de se déplacer vers la phase cristalline et de se joindre aux cristaux déjà existants. La présence de ce processus laisse sous-entendre que des réactions de coupure de chaîne ont eu lieu au préalable, lors de l'exposition des fibres en plein air. D'ailleurs, on peut remarquer qu'autant le début que le maximum du pic de fusion du PET se déplacent vers les basses températures après le

vieillissement. Cela suggère que la taille des cristaux lors de la phase cristalline du matériau a tendance à diminuer à la suite du traitement de vieillissement.

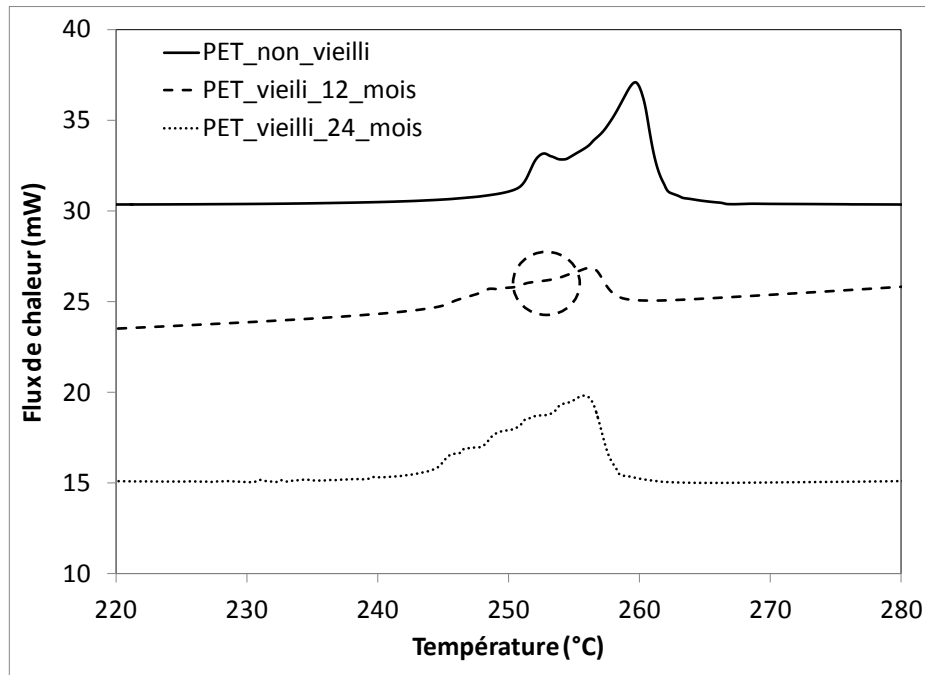


Figure 28. Thermogrammes du PET à diverses étapes du traitement de vieillissement. Le nouveau maximum qui apparaît après 12 mois de vieillissement est encerclé.

4.3.2 *Fibres de polyamide (PA6)*

Le premier fait saillant observable au bout de six mois d'exposition en plein air a été la diminution visible de la longueur des cordes faites en polyamide, soit une réduction d'environ 13 cm (5 % de la longueur initiale) (figure 29). Le premier souci de la caractérisation physico-chimique des fibres de polyamide a donc été de trouver une explication à cette diminution inattendue de la longueur des cordes.



Figure 29. Comparaison de la longueur d'une corde en polyamide à l'état neuf (en bas) et après six mois de vieillissement naturel (en haut).

4.3.2.1 Analyses par calorimétrie différentielle à balayage

Une comparaison des thermogrammes des fibres de polyamide avant et après vieillissement est montrée à la figure 30. On peut y voir que l'enthalpie de fusion du PA6 vieilli pendant 6 mois ($\Delta H=80 \text{ J/g}$) est deux fois plus importante que celle du matériau non vieilli ($\Delta H=39 \text{ J/g}$). Ainsi, la cristallinité des fibres après vieillissement est le double de celle du matériau vierge. L'augmentation de la cristallinité entraîne à son tour une augmentation de la densité des fibres, car lors du traitement de vieillissement, une fraction des molécules de la phase amorphe forme des cristaux dont l'arrangement est plus compact. On présume que cette augmentation de la densité des fibres de polyamide est à l'origine de la diminution de la longueur des cordes. En effet, si l'on assume que, tout au long du traitement de vieillissement, la masse des cordes reste constante, la seule façon de maintenir l'égalité dans l'expression $\rho=m/V$, où ρ correspond à la densité, m à la masse des cordes et V à leur volume, est de réduire le volume de la corde, soit en raccourcissant sa longueur, soit en réduisant son diamètre. Étant donné que le diamètre des cordes est resté virtuellement inchangé au bout de six mois de traitement de vieillissement, la diminution du volume devait forcément s'exprimer par une réduction de la longueur. On n'a pas observé des changements significatifs de la cristallinité du matériau lors des analyses calorimétriques effectuées avec des cordes vieilles plus longtemps. Par conséquent, on peut conclure que la cristallinité des fibres de polyamide reste essentiellement la même à partir de six mois d'exposition, et ce, jusqu'à la fin du traitement. D'ailleurs, après six mois de vieillissement, la longueur de la corde n'a plus changé.

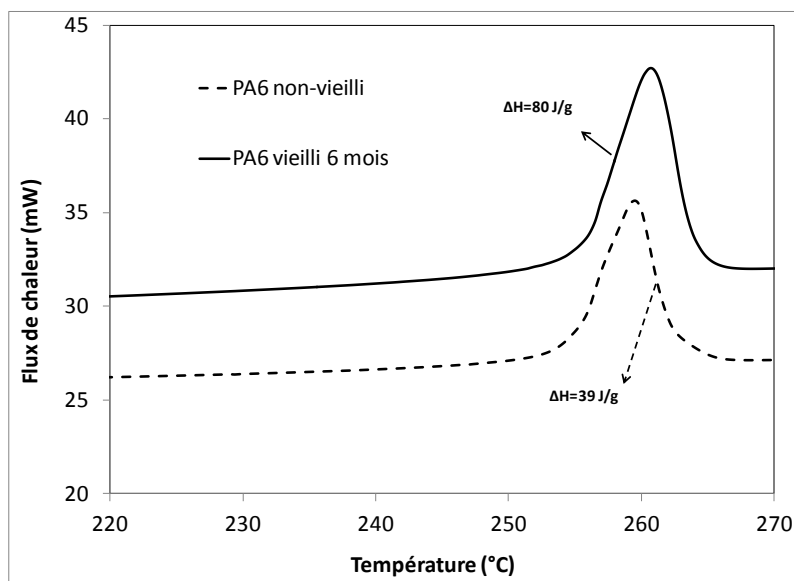


Figure 30. Thermogrammes du PA6 non vieilli et après six mois de vieillissement naturel.

4.3.2.2 Analyses de diffraction des rayons X

Ces analyses ont été menées dans le but de rassembler davantage d'évidences expérimentales pour soutenir les conclusions tirées à l'aide des analyses calorimétriques, à savoir que la

diminution de la longueur des cordes en PA6 après six mois d'exposition en plein air est due, au moins en partie, à une densification du matériau entraînée par une augmentation de la cristallinité. Une comparaison du profil de diffraction des fibres de PA6 (intensité en fonction de l'angle de diffraction, 2θ) à l'état neuf et après 6 et 12 mois de traitement de vieillissement est montré à la figure 31.

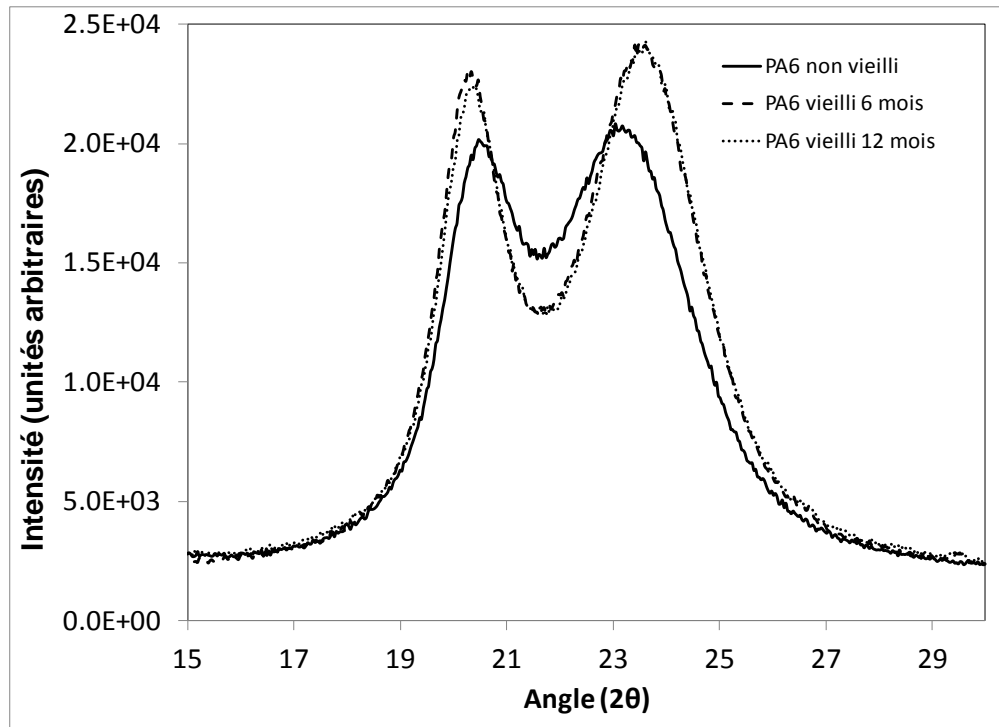


Figure 31. Profils de diffraction des fibres de PA6 avant et après vieillissement naturel.

La hauteur des pics associés à la phase cristalline du matériau, qui se situent à 20 et 23,5° (ici, il convient de considérer la hauteur comme la distance entre la vallée et le sommet du pic plutôt que la valeur d'intensité mesurée à partir de l'axe horizontal), augmente après le traitement de vieillissement (figure 31). De plus, on remarque que les profils de diffraction correspondant à 6 et à 12 mois de traitement sont presque identiques. Cela reflète le fait que la fraction cristalline augmente avec la durée du traitement de vieillissement jusqu'à un certain moment avant les six mois d'exposition, car à ce moment-là, la fraction cristalline du matériau semble être déjà stabilisée. Ces résultats coïncident pleinement avec les données obtenues lors des analyses calorimétriques des fibres de PA6 (figure 30) et confirment que l'augmentation de la fraction cristalline de matériau qui a été inférée sur la base des données en analyse par calorimétrie différentielle a, en effet, eu lieu comme conséquence des traitements de vieillissement.

Outre le changement de la cristallinité des fibres, un autre facteur à considérer pour expliquer la diminution de la longueur des cordes en PA6 est l'absorption d'eau. En effet, comme mentionné en introduction, le polyamide est susceptible d'absorber de l'eau lorsqu'il entre en contact avec l'humidité atmosphérique. Des chercheurs ont montré que la densité du PA6 augmente à mesure qu'il absorbe de l'eau, car les ponts d'hydrogène intermoléculaires qui empêchent les chaînes polymères d'adopter une configuration plus compacte sont cassés lors de l'incorporation d'eau

[33]. La densification du polyamide serait donc le résultat de l'action conjointe du phénomène d'absorption d'eau et de l'augmentation de la cristallinité des fibres, un phénomène qui n'a cependant pas été mesuré dans la présente étude.

4.3.2.3 Analyses par spectroscopie IRTF

Grâce aux résultats des analyses calorimétriques et de diffraction des rayons X, on a pu établir une hypothèse expliquant la réduction de la longueur observée des cordes en PA6 après six mois de traitement de vieillissement. Or, comme mentionné dans l'introduction, l'objectif des essais de caractérisation physico-chimique est de trouver un lien entre les changements moléculaire et macromoléculaire et les propriétés mécaniques mesurées lors des essais de rupture en traction. Les conclusions concernant l'augmentation de la cristallinité du matériau ne jettent guère de lumière sur la cause de la diminution de la résistance mécanique, car une augmentation de la cristallinité de matériaux est normalement associée à une amélioration de la performance mécanique du matériau [47]. Cela s'explique par le fait que lorsque la phase cristalline augmente, le nombre de chaînes polymères tendues reliant les blocs cristallins (*taut tie molecules*, TTM) augmente aussi. Le module élastique des fibres dépend du comportement des TTM [40] et lorsque le nombre de ceux-ci augmente, la fraction de contrainte mécanique que chaque TTM doit supporter diminue. Cela se traduit par une distribution plus efficace de la sollicitation mécanique entre les blocs cristallins qui devrait à son tour entraîner une augmentation du module élastique et de la résistance mécanique de la fibre. Donc, afin de déterminer la raison de la perte de résistance mécanique après les traitements de vieillissement, on se tourne vers la spectroscopie infrarouge dans le but de repérer des modifications dans la structure chimique.

Comme mentionné dans l'introduction, la réaction prédominante lors du vieillissement chimique chez les polymères est l'oxydation. Celle-ci se manifeste normalement par l'apparition de nouvelles bandes d'absorption dans la région carbonyle (nombre d'ondes entre 1650 et 1800 cm^{-1}) ou hydroxyle (nombre d'ondes entre 3200 et 3550 cm^{-1}). L'analyse qualitative du spectre infrarouge du PA6 n'a révélé la formation d'aucune nouvelle bande d'absorption au bout de six mois d'exposition (figure 32). Les analyses par spectroscopie infrarouge ne fournissent donc pas d'évidence d'une réaction d'oxydation, du moins lors des premières étapes du traitement de vieillissement. On peut observer, néanmoins, comment la bande d'absorption forte, centrée à 1650 cm^{-1} , s'élargit lorsque la durée de vieillissement se prolonge, de telle sorte qu'au bout de 18 mois d'exposition, on peut remarquer l'apparition de deux épaulements aux côtés gauche et droit. Ceux-ci deviennent deux pics bien définis lorsque la durée du traitement atteint 24 mois. L'apparition de ces nouvelles bandes suggère la formation de groupements contenant la liaison carboxyle (C=O) issus des réactions d'oxydation qui ont lieu pendant le traitement de vieillissement.

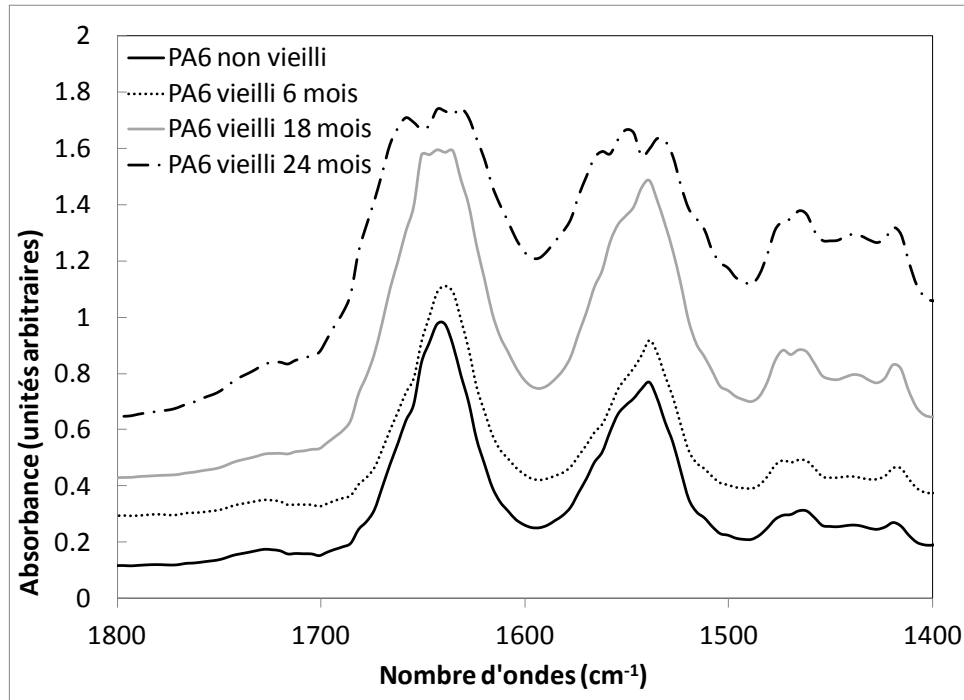


Figure 32. Spectre infrarouge du PA6 à plusieurs étapes du vieillissement naturel.

Étant donné que le but initial des essais de caractérisation physico-chimique des fibres composant les cordes était de trouver une façon de relier les propriétés à l'échelle macromoléculaire aux propriétés mécaniques mesurées lors des tests en rupture, des mesures de viscosimétrie sur des solutions de PA6 ont été effectuées afin d'estimer la masse molaire du polymère. Puisque le polymère doit être mis en solution diluée pour effectuer ces mesures de viscosité, la viscosimétrie capillaire s'avérait la méthode la plus appropriée en raison de la faible quantité de solution requise pour faire l'essai, par rapport à la viscosimétrie rotationnelle. Après avoir colligé un nombre important de données, on s'est aperçu que l'ordre de grandeur des contraintes de cisaillement à l'intérieur du capillaire était trop élevé pour que la solution ait un comportement Newtonien, une condition indispensable pour calculer en premier lieu la viscosité intrinsèque du polymère, et ensuite sa masse molaire. Ainsi, on n'a malheureusement pas pu calculer la masse molaire des fibres de PA6 et, par conséquent, il a été impossible de trouver un moyen de relier celle-ci aux propriétés mécaniques des cordes.

4.3.3 Fibres de polyéthylène (PE)

Les résultats des essais de rupture et des analyses statistiques montrent que le PE, même si sa force de rupture à l'état neuf ne respecte pas le seuil minimal exigé par les normes CSA, est, avec le kernmantle, le seul matériau pour qui le vieillissement n'entraîne pas d'effet sur la force de rupture. Dans le cas du kernmantle, la raison de sa superbe performance est la méthode de construction « gaine-âme », comme expliqué précédemment. Les cordes en polyéthylène, par contre, sont assemblées selon la méthode usuelle de trois torons tressés. De plus, le polyéthylène est censé réagir à la photo-oxydation lorsqu'il est exposé au rayonnement solaire. Des essais de

caractérisation physico-chimique ont été entrepris pour mieux comprendre les mécanismes de sa bonne tenue lorsqu'il est soumis à un vieillissement naturel.

4.3.3.1 Analyses par spectroscopie IRTF

Une comparaison des spectres infrarouges des fibres de polyéthylène à l'état neuf et après 6 et 12 mois de vieillissement est montrée à la figure 33.

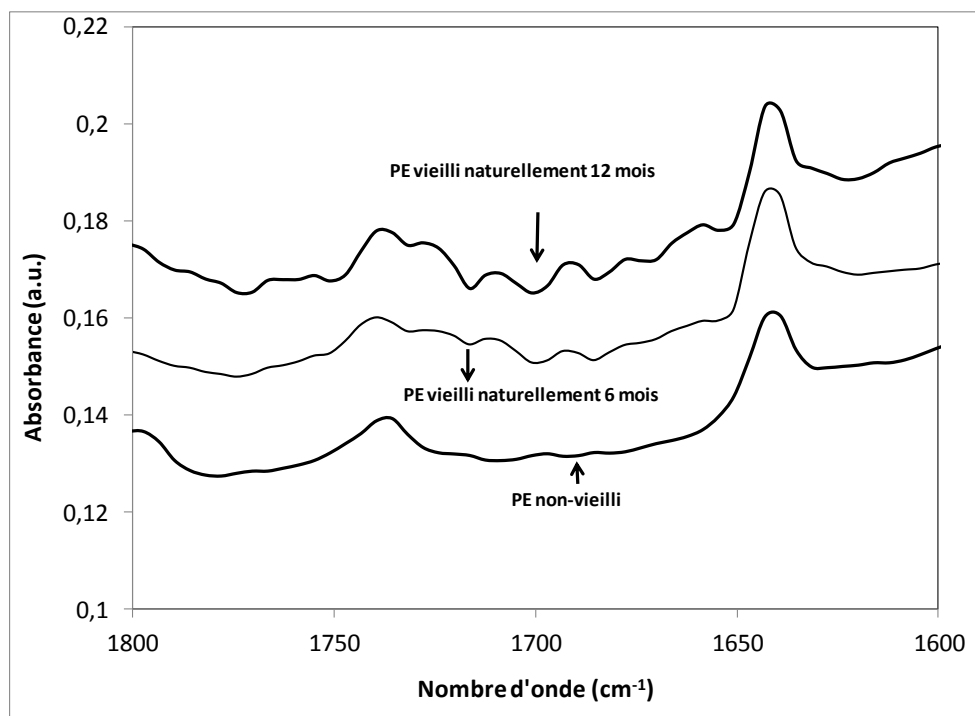


Figure 33. Spectre infrarouge des fibres de PE non vieilli et après 6 et 12 mois de vieillissement naturel.

La formation naissante de plusieurs bandes d'absorption dans la région carbonyle (nombre d'ondes entre 1650 et 1800 cm^{-1}) peut être aperçue après six mois de vieillissement. Ces bandes deviennent plus intenses et mieux définies dans le spectre des fibres de PE vieilles pendant 12 mois. Pour des fins de comparaison et dans le but de vérifier que les effets du vieillissement naturel pouvaient être reproduits en laboratoire, des fibres de PE ont été soumises à un traitement de vieillissement accéléré artificiel. Les bandes d'absorption que l'on observait dans le spectre des fibres de PE vieilles pendant 12 mois peuvent être aussi repérées dans le spectre du matériau vieilli en laboratoire pour 720 heures (figure 34), ce qui suggère que le vieillissement naturel et le vieillissement accéléré en laboratoire mènent tous les deux au même mécanisme de dégradation. En l'absence d'analyses exhaustives, on fait une hypothèse simplificatrice en supposant que le vieillissement naturel et le vieillissement en laboratoire mènent tous les deux au même mécanisme de dégradation. L'identification des bandes d'absorption dans la région carbonyle a été faite sur la base du spectre des fibres de PE après 720 heures de vieillissement en laboratoire [[23], [48]].

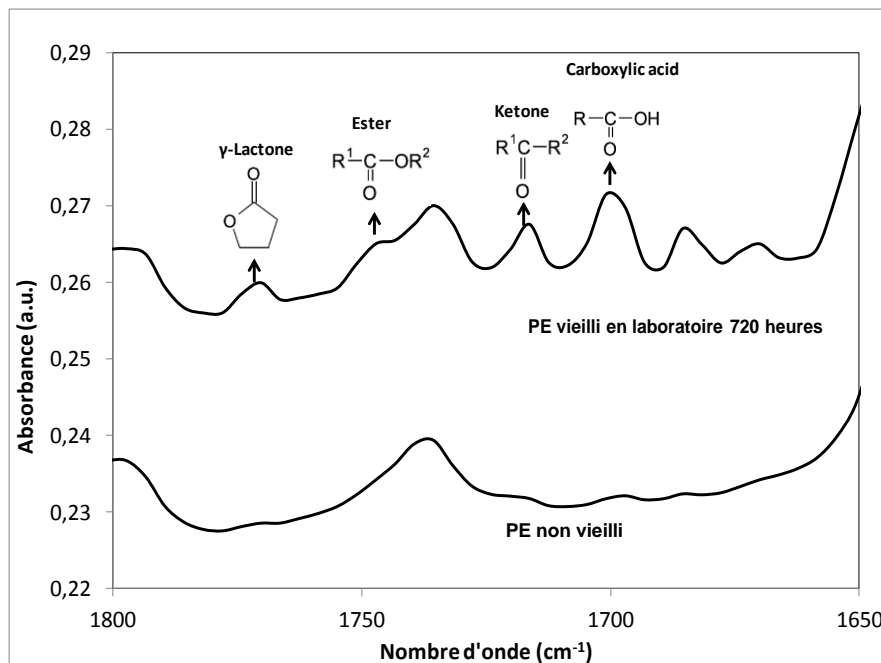


Figure 34. Attribution de bandes d'absorption pour le PE vieilli 720 heures en laboratoire.

Outre les bandes qui apparaissent dans la région carbonyle du spectre des fibres de PE vieilles 720 heures en laboratoire, on peut aussi repérer la formation d'une nouvelle bande dans la région hydroxyle à 3630 cm^{-1} (figure 35). Cette bande a été attribuée à la vibration d'étirement de la liaison -OH des groupements d'alcool [49][49]. D'après les figures 33-35, on peut inférer que les fibres de PE ont subi un processus d'oxydation déclenché par l'absorption de rayonnement solaire à la suite des traitements de vieillissement naturel et artificiel.

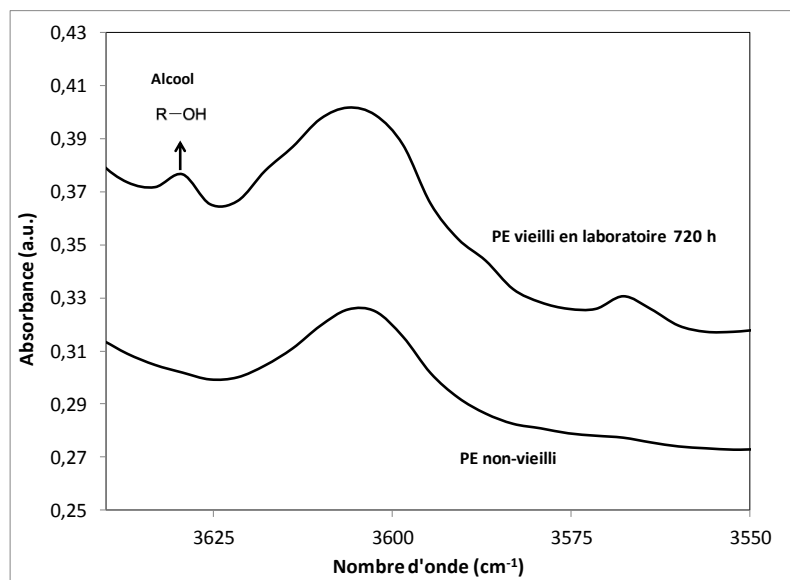


Figure 35. Comparaison de la région hydroxyle du spectre pour le PE non vieilli et vieilli 720 heures en laboratoire.

4.3.3.2 Essais de rhéologie

Le processus de moulage du disque servant d'échantillon aux essais de rhéologie requiert une large quantité de matériau. Au lieu d'utiliser des fibres provenant des cordes vieilles naturellement, dont la surface exposée au plein air est très réduite en raison de la méthode de construction en tresses, on utilise des fibres vieilles en laboratoire lors des essais de rhéologie. L'utilisation des fibres vieilles en laboratoire ne devrait pas constituer un problème, car, tel que montré par les analyses par spectroscopie infrarouge, les deux traitements (vieillissement naturel et vieillissement en laboratoire) semblent provoquer le même mécanisme de dégradation chez les fibres de PE. Bien qu'il ne soit pas recommandé de chercher des équivalences entre les vieillissements naturel et en laboratoire (c'est-à-dire artificiel), on a choisi 360 et 720 heures comme durées pour les traitements de vieillissement en laboratoire, car les spectres infrarouges des fibres en PP et en PE à ces deux durées semblent reproduire, tant quantitativement que qualitativement, les spectres obtenus lors du vieillissement naturel après six et douze mois d'exposition respectivement, ce qui suggère que l'ampleur de la dégradation dans les deux cas est la même.

Les courbes de viscosité en fonction du taux de cisaillement pour les fibres de PE sont illustrées à la figure 36. Les paramètres de la fonction de Carreau qui a été ajustée aux données de cette figure, par la méthode de régression de moindres carrés, sont présentés au tableau 5.

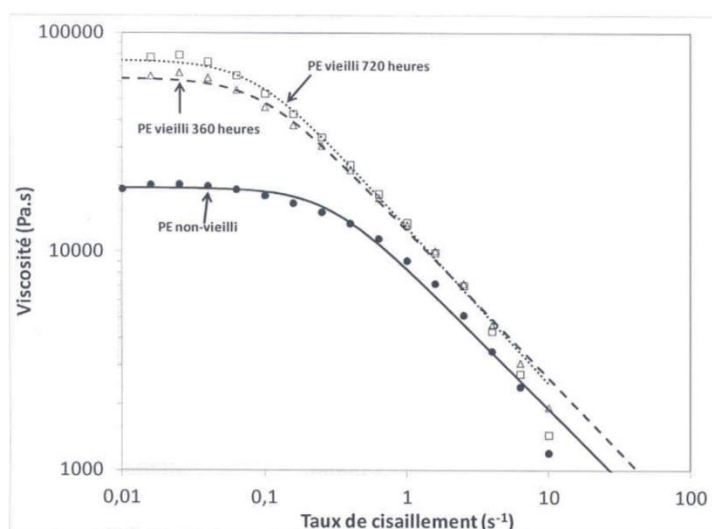
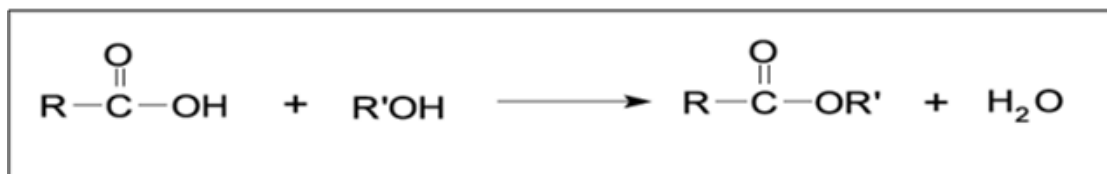


Figure 36. Viscosité à l'état fondu en fonction du taux de cisaillement pour les fibres de PE à différentes durées de vieillissement en laboratoire. L'interpolation par la fonction de Carreau a été ajoutée.

Tableau 5. Paramètres de la fonction de Carreau pour les données de rhéologie du PE.

Paramètre	Condition du PE		
	Non vieilli	Vieilli 360 h	Vieilli 720 h
η_0	$19,6 \times 10^3$	$62,2 \times 10^3$	$75,2 \times 10^3$
η_1	3,606	10,665	11,733
n	0,350	0,325	0,285

La viscosité des fibres s'accroît à mesure que la durée de vieillissement augmente. Or, ceci est à l'encontre du comportement habituel qu'exhibent les polymères à la suite de traitements de vieillissement. En effet, lors du vieillissement des polymères, on s'attend à ce que le processus de dégradation chimique soit largement dominé par les réactions de coupure de chaîne polymère dont l'effet final est la réduction de la masse molaire du matériau. De l'équation 4, il s'ensuit que le rapport entre la masse molaire du PE après une durée t de vieillissement et la masse du PE à l'état non vieilli est égal à $M_w/M_{w0} = (\eta_t/\eta_0)^{1/3,4}$. D'après le tableau 5 on voit que $M_w@360h/M_{w0} = (62,2 \times 10^3 / 19,6 \times 10^3)^{1/3,4} = 1,4$ tandis que $M_w@720h/M_{w0} = (75,2 \times 10^3 / 19,6 \times 10^3)^{1/3,4} = 1,49$; ce qui signifie que la masse molaire des fibres de PE a augmenté de 40 et de 50%, après 360 et 720 heures de vieillissement accéléré, respectivement. Les résultats des essais de rhéologie suggèrent donc qu'au lieu d'un processus de coupure de chaîne polymère, les fibres de PE ont éprouvé plutôt des réactions de réticulation, c'est-à-dire une réaction au moyen de laquelle deux molécules de plus petite taille s'unissent pour former une molécule plus longue. Une telle conclusion est d'ailleurs cohérente avec les résultats des analyses par spectroscopie infrarouge, où l'on peut repérer les réactifs et les produits d'une réaction d'estérification, à l'issue de laquelle un point de réticulation est créé lorsque les réactifs (un groupement d'acide carboxylique et un groupement d'alcool) réagissent entre eux pour produire un groupement d'ester et d'eau, comme montré dans le schéma de la figure 37 [[50], [51]].

**Figure 37. Réaction d'estérification.**

À l'encontre des réactions de coupure de chaîne polymère, la réticulation n'introduit pas de défauts au niveau des molécules étirées (*Taut tie molecules*, TTM) reliant les blocs cristallins. Les TTM sont censés être les molécules qui éprouvent la sollicitation mécanique la plus importante dans une fibre polymère [[40], [41]]. Pour cette raison, elles sont aussi les premières à être atteintes par la défaillance mécanique. Les défauts créés lors d'une coupure de chaîne constituent des emplacements où la rupture macroscopique peut s'amorcer. Les réactions de réticulation, par contre, créent des points d'ancrage entre les TTM qui aident à une meilleure distribution de charges entre les blocs cristallins et les molécules dans la phase amorphe lorsque la fibre est sollicitée mécaniquement. On est donc persuadé que la bonne tenue mécanique est le résultat de la prédominance des réactions de réticulation au cours du traitement de vieillissement naturel.

4.3.3.3 Analyses par microscopie électronique à balayage

Une comparaison des clichés pris en microscopie électronique à balayage (MEB) des fibres de PE à l'état neuf et après 720 heures de vieillissement accéléré est montrée à la figure 38. On peut y voir que le traitement de vieillissement n'entraîne pas de modifications des propriétés de surface des fibres de PE. Aucun signe visible de dégradation n'a été repéré.

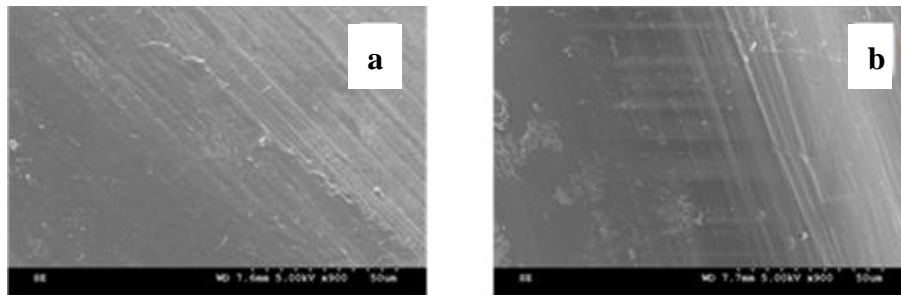


Figure 38. Clichés en MEB : a) Fibre de PE non vieillie, b) Fibre de PE vieillie en laboratoire pendant 720 heures.

4.3.3.4 Analyses par calorimétrie différentielle à balayage

La figure 39 montre une comparaison des pics de fusion cristalline pour le PE vieilli pendant 360 et 720 heures. On peut remarquer que le sommet du pic de fusion se déplace vers les hautes températures au fur et à mesure que le temps de vieillissement augmente. Cela veut dire que la taille des cristaux devient plus importante avec le temps de vieillissement. L'enthalpie de fusion demeure essentiellement constante le long du traitement de vieillissement, ce qui suggère que la cristallinité ne subit pas de changements significatifs.

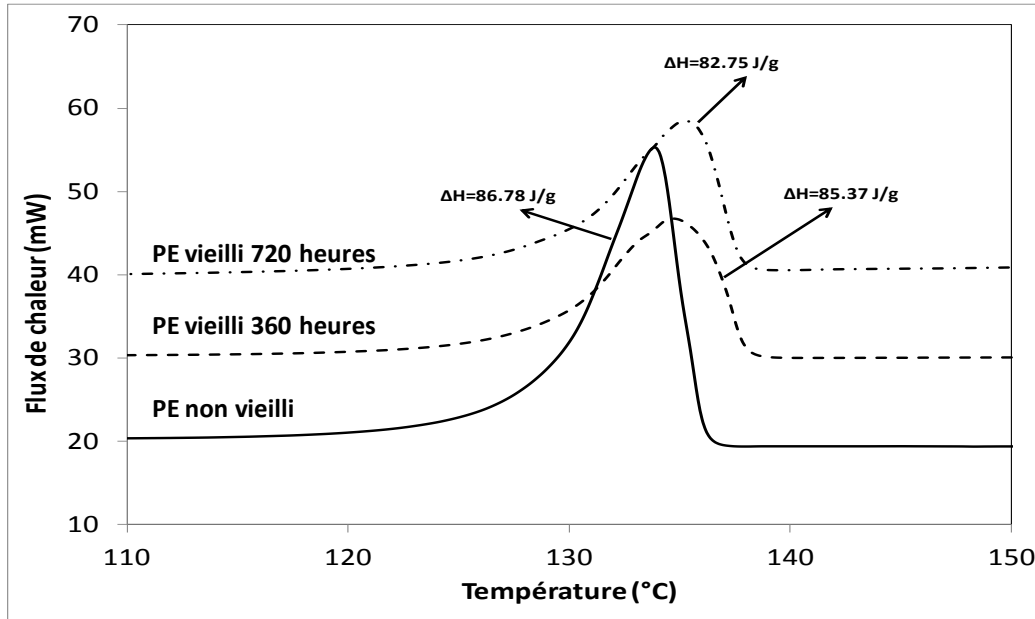


Figure 39. Thermogrammes pour les fibres de PE pour différentes durées de vieillissement. L'enthalpie de fusion de chaque pic est indiquée.

4.3.4 Fibres de polypropylène (PP)

Les résultats des essais de rupture en traction des cordes en PP (figure 21) ainsi que le résumé des résultats (tableau 3) montrent que cette corde offre la pire performance en termes de rétention de force de rupture à la suite des traitements de vieillissement, parmi l'ensemble des cordes étudiées. En effet, les cordes en PP ne retiennent qu'environ 20 % de la force de rupture initiale au bout de 24 mois d'exposition en plein air. Les essais de caractérisation physico-chimique ont été menés dans le but d'expliquer la piètre tenue en vieillissement de ce matériau.

4.3.4.1 Analyses par spectroscopie IRTF

Une comparaison de la région carbonyle du spectre d'absorption infrarouge des fibres de PP à l'état neuf et après 6 et 12 mois de vieillissement est montrée à la figure 40.

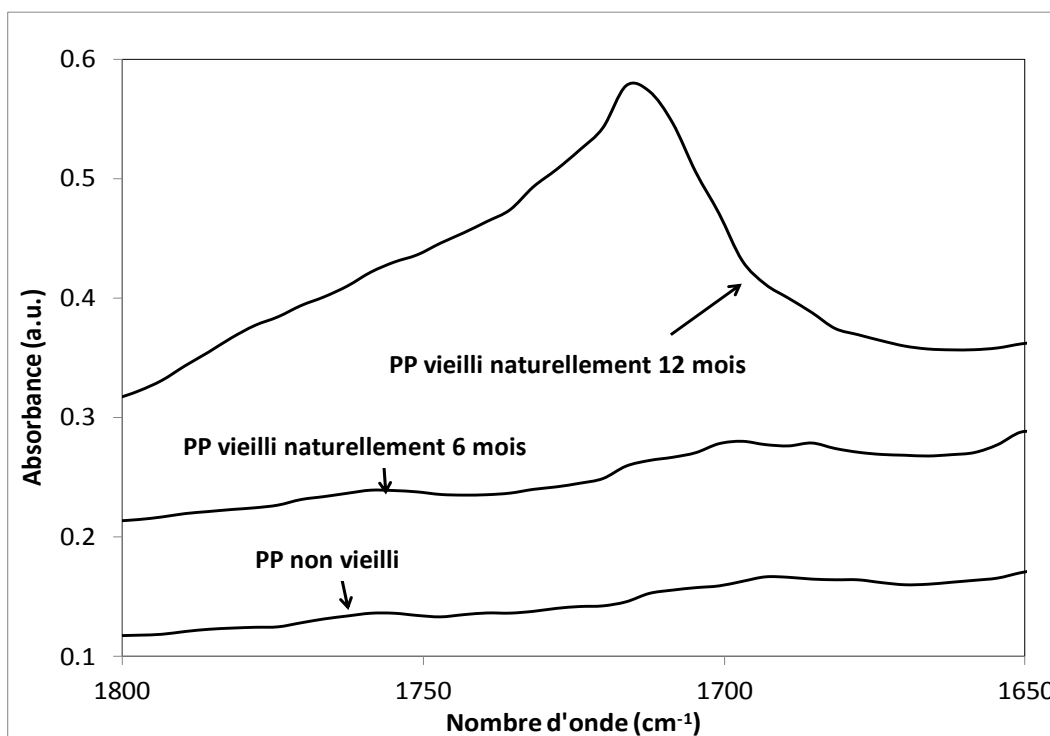


Figure 40. Comparaison de la région carbonyle du spectre du PP à l'état non vieilli et après 6 et 12 mois de vieillissement.

La figure 40 montre que s'il n'y a pas de différences importantes entre les spectres du matériau non vieilli et après 6 mois de vieillissement, alors que le spectre du matériau vieilli pendant 12 mois présente une large bande d'absorption non symétrique, dont le sommet se situe à environ 1710 cm^{-1} . Comme dans le cas des fibres de PE, celles de PP ont été soumises à un traitement de vieillissement accéléré en laboratoire afin d'évaluer si ce dernier pouvait reproduire les mêmes effets qu'entraîne le vieillissement naturel sur la structure chimique du PP.

Après 720 heures de vieillissement en laboratoire, on observe l'apparition de la même bande d'absorption présente dans le spectre infrarouge des fibres vieilles en plein air (figure 41). Cela laisse entendre que l'exposition en plein air ainsi que le vieillissement en laboratoire déclenchent tous deux le même mécanisme de dégradation chimique. Ici, comme dans le cas du PE, faute de preuves plus concluantes, on suppose que cette hypothèse simplificatrice est vraie. L'attribution des bandes d'absorption du PP vieilli pendant 720 heures en laboratoire a été faite à l'aide de la déconvolution de la grosse bande d'absorption de la figure 41. Les résultats de la déconvolution sont illustrés à la figure 42. La grosse bande avec un sommet à 1710 cm^{-1} est le résultat de la superposition de trois bandes correspondant aux fonctions acide carboxylique (1710 cm^{-1}), ester (1735 cm^{-1}) et γ -lactone (1780 cm^{-1}) [[23], [48]].

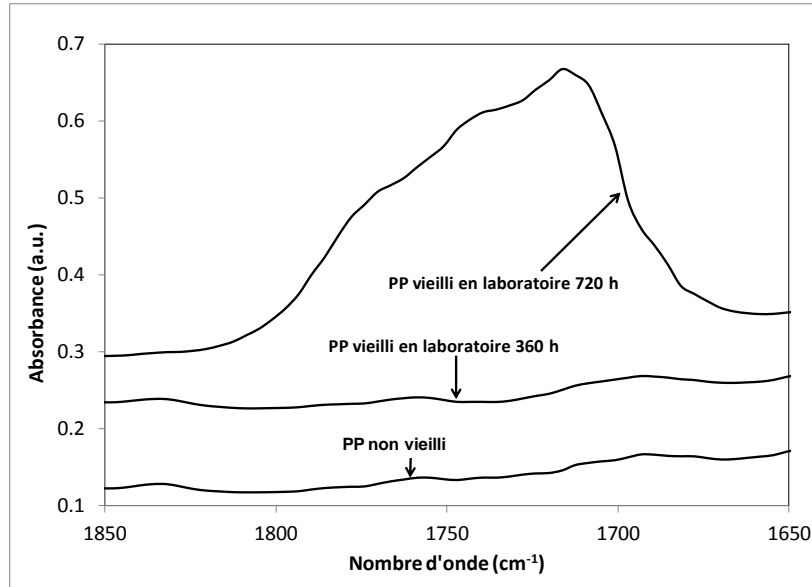


Figure 41. Comparaison de la région carbonyle du spectre infrarouge du PP à plusieurs durées de vieillissement en laboratoire.

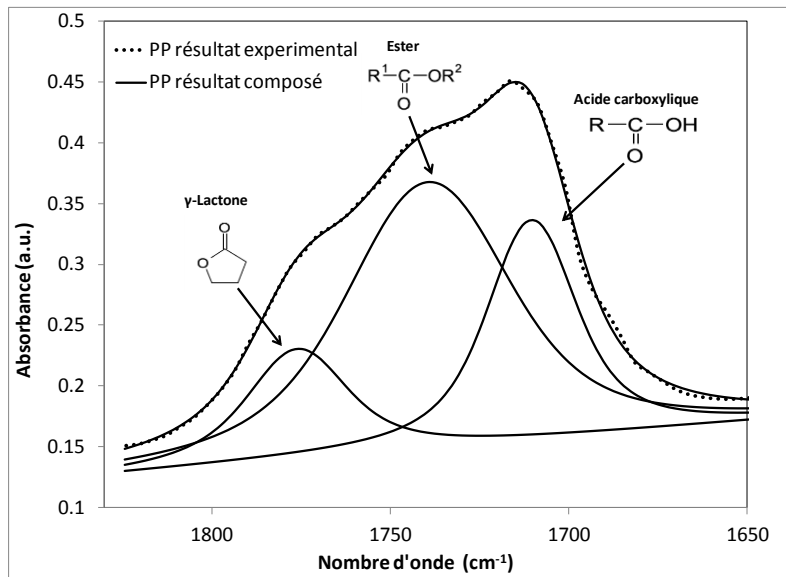


Figure 42. Déconvolution de la bande observée dans le spectre du PP vieilli en laboratoire pendant 720 h.

Les bandes obtenues lors de la déconvolution correspondent toutes à des produits de réactions d'oxydation. Les analyses par spectroscopie infrarouge mettent en évidence que les fibres de PP ont été atteintes par un processus de coupure de chaîne généralisé (une étape incontournable pour que la réaction d'oxydation ait lieu) lors du traitement de vieillissement, ce qui mène à la fragilisation des fibres.

4.3.4.2 Essais de rhéologie

Comme dans le cas des fibres de PE, on s'est servi des fibres vieilles en laboratoire lors des essais en rhéologie, car il est peu pratique de rassembler la quantité de matériau requise en utilisant des fibres vieilles naturellement. Le tableau 6 montre les paramètres utilisés dans la fonction de Carreau lors de la régression des moindres carrés. Les courbes de viscosité à l'état fondu en fonction du taux de cisaillement pour les fibres de PP non vieilles et après 360 heures de vieillissement en laboratoire sont présentées à la figure 43. Il faut noter que les données correspondant aux fibres vieilles pendant 720 heures en laboratoire ont été omises, car les fibres étaient trop dégradées pour mouler un échantillon utile pour le rhéomètre.

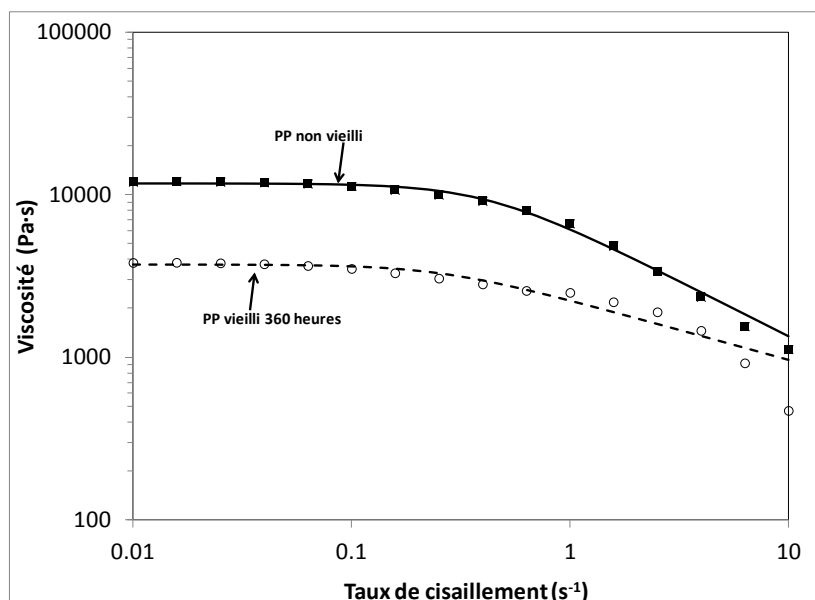


Figure 43. Viscosité à l'état fondu en fonction du taux de cisaillement pour les fibres de PP non vieilles et vieilles pendant 360 h en laboratoire. L'interpolation par la fonction de Carreau a été ajoutée.

Tableau 6. Paramètres utilisés pour l'interpolation des données rhéologiques des fibres de PP à l'état fondu à l'aide de la fonction de Carreau.

Paramètre	Condition du PP	
	Non vieilli	Vieilli 360 h
η_0	$11,8 \times 10^3$	$3,7 \times 10^3$
η_1	2,410	3,868
n	0,318	0,632

On peut voir que, contrairement à ce qu'on observe chez les fibres de PE à la suite du vieillissement, la viscosité à l'état fondu des fibres de PP vieilles diminue. Un tel comportement indique que la masse molaire des fibres après le traitement de vieillissement est plus faible que la

masse molaire du polymère non vieilli. En effet, le rapport entre les masses molaires est de : $M_{w@360h}/M_{w0} = (\eta_{@360h}/\eta_0)^{1/3,4} = (3,7 \times 10^3 / 11,8 \times 10^3)^{1/3,4} = 0,71$. La masse molaire du PP diminue d'un tiers de la valeur initiale au bout de 360 heures de vieillissement en laboratoire. Il faut se rappeler qu'à cette étape du traitement de vieillissement, la grosse bande d'absorption correspondant aux produits des réactions d'oxydation n'était pas encore visible dans le spectre infrarouge du matériau (figure 41). Ces résultats révèlent que le processus de dégradation chimique a fait une progression importante avant qu'il puisse être repéré expérimentalement (avec les outils à notre disposition du moins). Les analyses par spectroscopie infrarouge et les essais de rhéologie nous permettent de conclure que les fibres de PP subissent des réactions d'oxydation déclenchées par l'absorption de rayonnement solaire. Ces réactions d'oxydation sont précédées par des réactions de coupure de chaînes polymères qui mènent à la diminution de la masse molaire mise en évidence par la réduction de la viscosité des fibres vieilles. Le schéma du mécanisme de dégradation est montré à la figure 44.

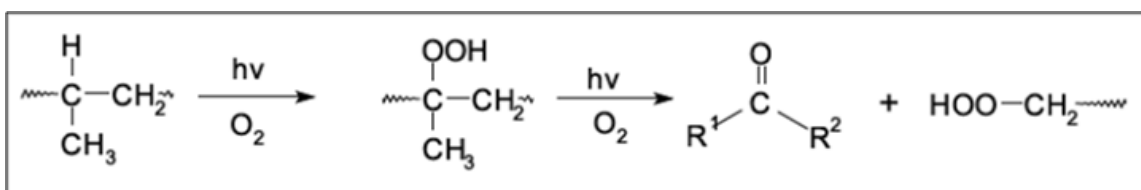


Figure 44. Mécanisme de dégradation des fibres de PP lors de l'exposition en plein air.

4.3.4.3 Analyses par microscopie électronique à balayage (MEB)

Des clichés de MEB sont montrés à la figure 45. Ici, à nouveau, on remarque que les processus de dégradation chimique ne s'expriment pas au moyen de modifications des caractéristiques de surface de la fibre, puisqu'on n'observe pas de différences significatives entre les deux images. Il faut noter que bien que les caractéristiques de surface des fibres demeurent inchangées, la forte décoloration de celles-ci est une indication visuelle de la dégradation qui peut être repérée même à l'œil nu (figure 46).

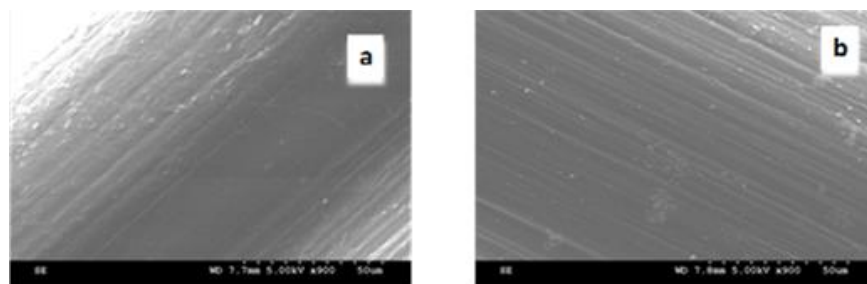


Figure 45. Clichés de MEB des fibres de PP : a) après 720 h de vieillissement en laboratoire, b) non vieilles.



Figure 46. Comparaison du teint des cordes de PP non vieilles (haut) et vieilles naturellement pendant 18 mois (bas).

4.3.4.4 Analyses par calorimétrie différentielle à balayage

Une comparaison des thermogrammes des fibres de PP à l'état neuf et après 360 et 720 heures de vieillissement en laboratoire est montrée à la figure 47. Malgré l'élargissement du pic de fusion, la cristallinité des fibres subit peu de changements à la suite du traitement de vieillissement. On peut aussi remarquer que les épaulements qui surviennent à basses températures deviennent plus prononcés à mesure que le temps de vieillissement avance.

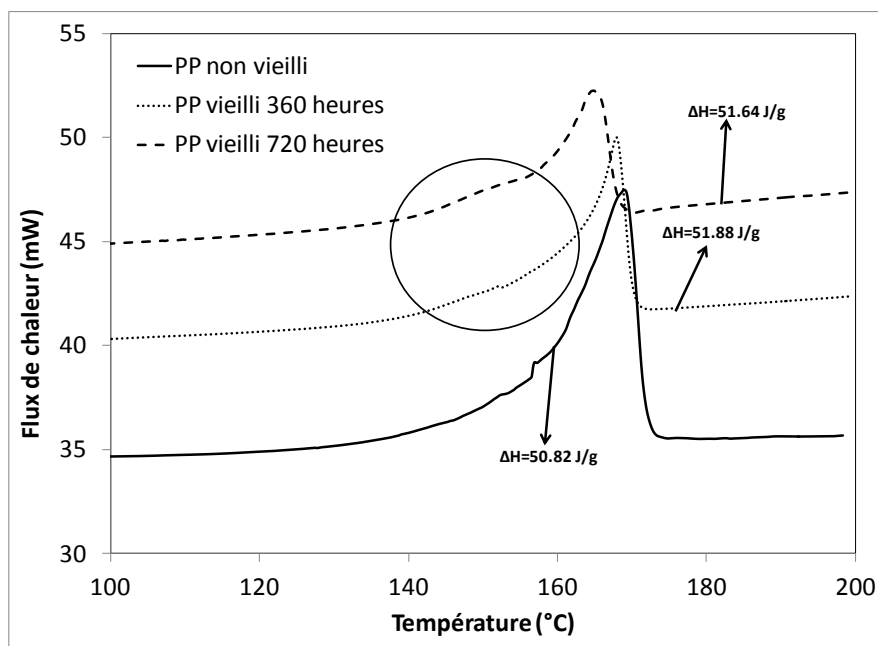


Figure 47. Thermogrammes pour les fibres de PP non vieilles et vieilles pendant 360 et 720 heures en laboratoire. Les épaulements à basses températures, apparus pendant le traitement de vieillissement, sont encerclés.

4.3.5 Fibres de polysteel^{MD}

Le polysteel^{MD} et le polypropylène sont les matériaux qui ont subi les pertes de performance mécanique les plus importantes parmi toutes les cordes étudiées. Cela se reflète par le fait qu'après deux ans d'exposition en plein air, ces deux cordes ne rencontrent plus le seuil de force de rupture minimale établi par les normes CSA Z259, alors qu'elles remplissaient ces critères de sécurité à l'état neuf. Étant donné que le polysteel^{MD} compte le polypropylène parmi ses composants (il faut se rappeler que le polysteel^{MD} est un copolymère de polyéthylène et de polypropylène), sa piètre performance mécanique à la suite du traitement de vieillissement n'est pas complètement inattendue. Tout comme dans le cas du polypropylène, les essais de caractérisation physico-chimique du polysteel^{MD} avaient pour but de comprendre les raisons expliquant l'importante perte de propriétés mécaniques observée lors du vieillissement.

4.3.5.1 Analyses par spectroscopie IRTF

Une comparaison du spectre infrarouge des fibres de polysteel^{MD} à plusieurs durées de vieillissement est montrée à la figure 48. On peut y voir l'apparition de la large bande d'absorption non symétrique avec un sommet à 1710 cm^{-1} , qu'on avait repérée au préalable dans le spectre infrarouge du PP vieilli. Cette bande est la superposition de trois bandes d'absorption qui correspondent à des groupements d'acide carboxylique (1710 cm^{-1}), ester (1735 cm^{-1}) et γ -lactone (1780 cm^{-1}), comme illustré à la figure 40. Ce résultat suggère que les blocs de polypropylène au sein des molécules du copolymère qui constituent le polysteel^{MD} ont été atteints par le même mécanisme de dégradation que les fibres de polypropylène (voir figure 42).

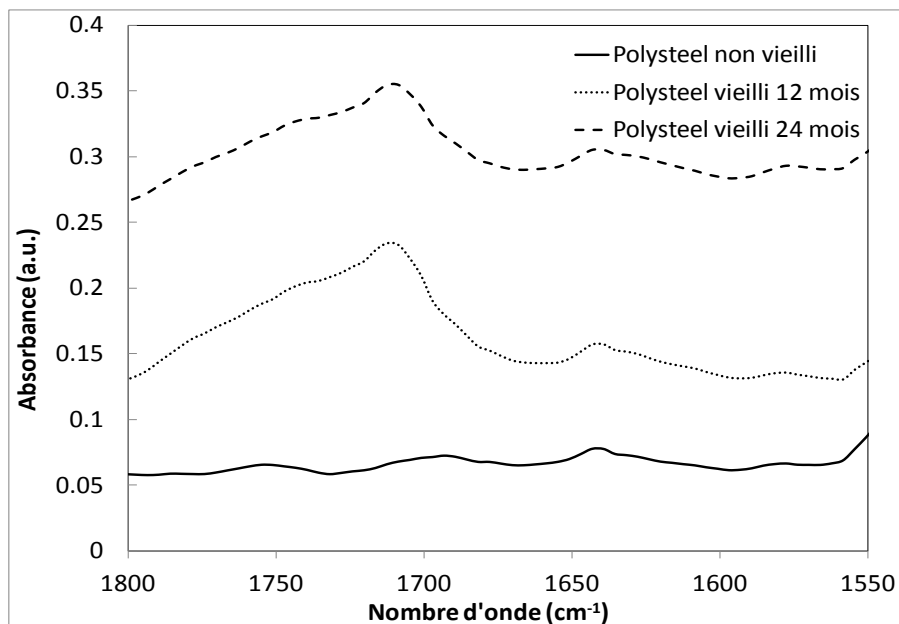


Figure 48. Spectres infrarouges des fibres de polysteel^{MD} à plusieurs durées de vieillissement naturel.

4.3.5.2 Essais de rhéologie

Encore une fois, pour les essais de rhéologie du polysteel^{MD}, on a utilisé des fibres vieilles en laboratoire. Ce choix n'est pas arbitraire, car la similarité des spectres infrarouges du polysteel^{MD} vieilli naturellement et en laboratoire laisse croire que les mécanismes de dégradation en jeu sont les mêmes dans les deux cas. Le tableau 7 présente les paramètres utilisés lors de la régression de moindres carrés des données rhéologiques du polysteel^{MD} à plusieurs durées de vieillissement. La figure 49 montre les courbes de viscosité à l'état fondu en fonction du taux de cisaillement.

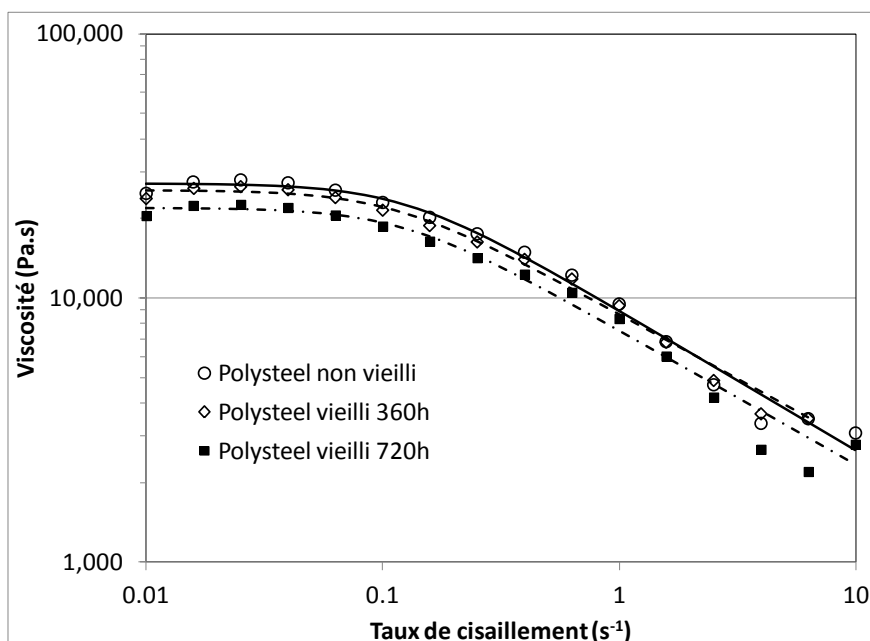


Figure 49. Viscosité à l'état fondu en fonction du taux de cisaillement pour les fibres de polysteel^{MD}. L'interpolation par la fonction de Carreau a été ajoutée.

Tableau 7. Paramètres de la fonction de Carreau pour les données de rhéologie du polysteel^{MD}.

Paramètre	Condition du polysteel ^{MD}		
	Non vieilli	Vieilli 360 h	Vieilli 720 h
η_0	$27,05 \times 10^3$	$25,64 \times 10^3$	$21,93 \times 10^3$
η_1	8,067	9,045	8,129
n	0,472	0,51	0,492

La viscosité des fibres de polysteel^{MD} non vieilles est $\eta_0 = 27,05 \times 10^3$ Pa.s, tandis que pour les fibres soumises à 720 heures de vieillissement en laboratoire, la valeur de viscosité est $\eta_0 = 21,93 \times 10^3$ Pa.s (tableau 7). Le rapport entre les masses molaires prend donc la valeur $M_{w@720h}/M_{w0} = (\eta_{@720h}/\eta_0)^{1/3,4} = (21,93 \times 10^3/27,05 \times 10^3)^{1/3,4} = 0,94$. On voit que la masse molaire du

polysteel^{MD} a diminué à la suite des traitements de vieillissement à l'instar des fibres de polypropylène, mais cette diminution est beaucoup moins prononcée. Cela pourrait être dû à des réactions de réticulation éprouvées par les blocs en polyéthylène des molécules (comme il fut démontré précédemment que le PE est enclin à subir des réactions de réticulation) qui contrent la diminution de la masse molaire entraînées par les réactions des coupures de chaîne subies par les blocs en PP des molécules des fibres de polysteel^{MD}. Il faut donc noter que même si la diminution de la masse molaire du polysteel^{MD}, à la fin du traitement de vieillissement, n'est pas aussi significative que dans le cas des fibres de PP, les cordes en polysteel^{MD} exhibent une perte importante de force de rupture.

4.3.5.3 Analyses par calorimétrie différentielle à balayage

Une comparaison des thermogrammes du polysteel^{MD} à plusieurs durées de vieillissement est montrée à la figure 50. On peut y observer deux pics de fusion qui correspondent aux deux composants du copolymère : le pic à basse température correspond au PE tandis que celui à haute température correspond au PP. L'allure du pic correspondant au PE demeure essentiellement inchangée tout au long du traitement de vieillissement, alors que le pic du PP subit des changements aisément repérables. Dans la courbe du polysteel^{MD} non vieilli, ce pic est large et émoussé, ce qui indique qu'il y a plusieurs tailles de cristaux ayant une population similaire. D'emblée, lorsque la durée de vieillissement augmente, le pic devient plus pointu, ce qui suggère que le spectre de tailles de cristaux de PP se réduit; mais au fur et à mesure que l'on se rapproche de la fin du traitement, à savoir 24 mois d'exposition, on voit que le pic redevient plus large et que son sommet se déplace vers les basses températures.

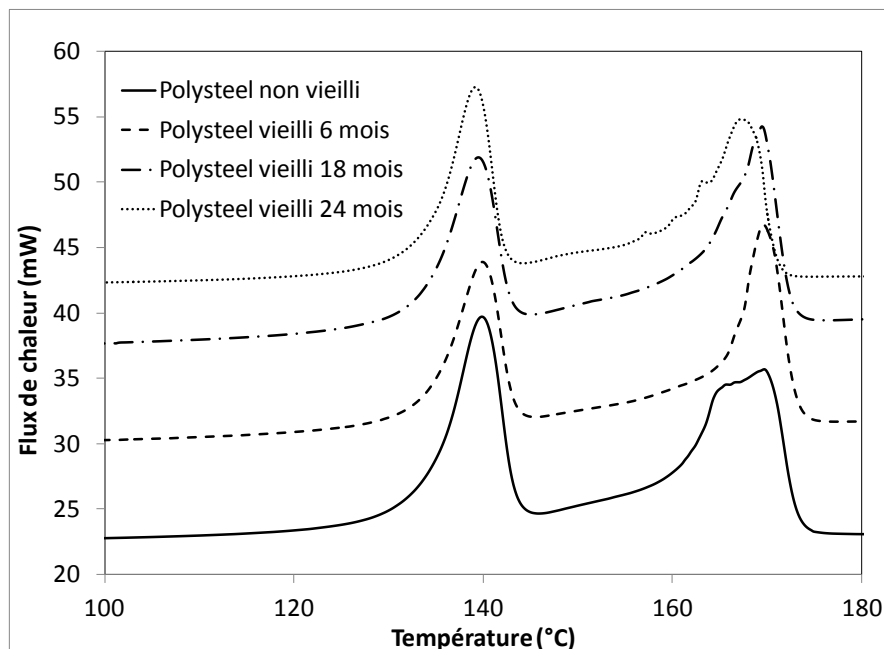


Figure 50. Thermogrammes du polysteel^{MD} à plusieurs stades de vieillissement.

Ainsi, dans le thermogramme du polysteel^{MD}, après 24 mois de vieillissement naturel, on peut observer plusieurs épaulements à des températures plus basses. Ces épaulements reflètent la

formation de cristaux de plus faible taille dont le développement est favorisé par le phénomène de coupure de chaîne. En effet, les deux bouts de chaîne qui résultent d'une telle réaction sont plus courts et peuvent se déplacer et s'arranger lors de la phase cristalline plus facilement que les chaînes polymères plus longues.

4.4 Relation entre la dégradation tinctoriale (décoloration) et la réduction des propriétés mécaniques dues au vieillissement

Pour étudier adéquatement la relation entre la dégradation tinctoriale et la réduction des propriétés mécaniques dues au vieillissement, il faut disposer, au préalable, d'un calorimètre spécial, capable de mesurer des coordonnées CIELAB, de calculer les différences entre les différents échantillons et de les convertir en échelle de gris [52]. L'approche alternative simple retenue a été d'observer et de comparer par inspection visuelle la dégradation tinctoriale après 6, 12, 18 et 24 mois d'exposition avec l'échantillon de référence conservé à l'abri et de relier le changement de couleur à la résistance résiduelle de la corde. Cette méthode a été privilégiée parce qu'elle peut être appliquée aisément par les travailleurs sur les chantiers.

Au bout de 6, 12, 18 et 24 mois de vieillissement naturel et de quelques mois de vieillissement accéléré, il n'y a pas eu de changement significatif tinctorial (changement de couleur) pour l'ensemble des cordes, sauf pour le polypropylène qui est passé graduellement du jaune au blanc (figure 46) et pour le polysteel^{MD} qui s'est complètement décoloré au bout de 24 mois. À la lumière de ces résultats, il n'est pas possible d'établir une relation fiable et simple entre la dégradation tinctoriale et la réduction des propriétés mécaniques due au vieillissement pour établir des critères objectifs de désuétude simple. Par ailleurs, au terme du traitement de vieillissement naturel, le polypropylène et le polysteel^{MD} avaient déjà rencontré le critère de fin de vie en service. Le modèle mathématique développé dans l'étude et présenté ci-dessous (sous-section 4.7) se montre donc plus fiable que la décoloration tinctoriale pour prédire le comportement mécanique des cordes en fonction du temps d'exposition en plein air.

4.5 Relation entre le vieillissement environnemental accéléré et naturel

Bien que la détermination d'un facteur d'accélération entre le vieillissement naturel et le vieillissement en laboratoire soit intéressant d'un point de vue technologique, des auteurs réputés dans le domaine du vieillissement des polymères, comme Verdu, estiment que ces corrélations, par exemple, le fait de dire que X heures de vieillissement en laboratoire équivalent à Y heures de vieillissement naturel, ne possèdent aucun fondement scientifique [53]. D'une part, la détermination de facteurs d'accélération ou de n'importe quelle autre corrélation entre les essais de vieillissement en laboratoire et le traitement de vieillissement naturel est superflu puisque le modèle prédictif proposé est élaboré à partir des conditions d'utilisation réelle. D'ailleurs, les problèmes rencontrés pour établir une corrélation entre la masse molaire et les propriétés mécaniques sont discutés dans la section « Remarques et recommandations » du rapport.

D'autre part, pour corrélérer le temps d'exposition aux intempéries au temps de vieillissement en laboratoire en fonction de la valeur de force de rupture, le nombre d'heures d'utilisation de

l'appareil de vieillissement requis pour effectuer une telle corrélation de façon satisfaisante a été largement sous-estimé. À cette sous-estimation, il faut ajouter le nombre important d'heures perdues à cause des bris/pannes et du déménagement de l'appareil, de telle sorte que le nombre d'heures suffisant pour effectuer adéquatement les essais de vieillissement selon la norme ASTM était à peine respecté.

4.6 Application du modèle d'Arrhenius à des structures complexes telles que les cordes

En l'absence de données relatives aux modèles utilisés par les fabricants pour leurs calculs prévisionnels de vieillissement, les études scientifiques faites sur les matériaux concernés adoptent généralement des modèles de prévision du type Arrhenius. Ces modèles sont assez proches de la réalité pour des films minces en polymère, mais dans le cas de matériaux complexes comme ceux utilisés en protection contre les chutes de hauteur, ils négligent, entre autres, l'aspect épaisseur et le rôle de la diffusion des réactifs lors du vieillissement.

L'attrait principal qui découle de l'utilisation de la loi d'Arrhenius est qu'elle permet, en principe, d'extrapoler le comportement d'un matériau soumis à une certaine température de service à partir de données obtenues lors d'essais de vieillissement accéléré qui sont généralement menés à des températures plus élevées et qui requièrent un temps plus court pour être complétés. Or, pour que cette loi puisse être appliquée, certaines conditions doivent être rencontrées. L'une d'elles est l'homogénéité du processus de vieillissement dans tout le volume de l'échantillon analysé. On peut supposer que les échantillons à faible épaisseur (tels que les films) remplissent cette condition puisque le temps requis pour que les réactifs atmosphériques (responsables des réactions de vieillissement) se diffusent vers les zones plus éloignées de la surface est relativement court par rapport à l'échelle de temps des réactions de dégradation.

Dans le cas des échantillons épais comme les cordes, le vieillissement est un processus hétérogène et les propriétés d'un point quelconque à l'intérieur de l'échantillon dépendent de la distance de ce point avec la surface. Les réactions de vieillissement sont contrôlées par la diffusion des réactifs. En utilisant la loi d'Arrhenius pour modéliser le vieillissement des cordes, on se sert de simplifications qui ne reflètent pas la réalité et, par conséquent, ceci peut conduire à des résultats erronés.

Le programme de vieillissement préconisé par la norme ASTM G155-04 a donc été favorisé plutôt que d'effectuer un programme de vieillissement accéléré pour obtenir les données nécessaires à la construction du modèle d'Arrhenius. Pour ces raisons et à la lumière des résultats de la résistance résiduelle des cordes en fonction du temps de vieillissement, la loi d'Arrhenius et la loi Eyring, version améliorée de la loi d'Arrhenius, ont été remplacées par un modèle prédictif plus proche de la réalité.

4.7 Modélisation mathématique de l'effet du traitement de vieillissement naturel sur la force de rupture des cordes étudiées

Comme mentionné dans l'introduction, le but ultime de ce projet est de construire un modèle mathématique basé sur les données de force de rupture des cordes obtenues lors des essais de rupture en traction afin de prédire leur comportement mécanique en fonction du temps d'exposition en plein air.

La formulation d'un modèle empirique passe d'abord par le choix d'une équation qui puisse reproduire la forme de la courbe que l'on veut modéliser. Les processus de dégradation chimique chez les polymères sont souvent contrôlés par un phénomène ponctuel : la scission (homolytique ou hétérolytique) de chaînes polymères. En effet, la manifestation de cette réaction est l'événement qui déclenche les réactions de dégradation ultérieures et elle est fréquemment accompagnée par la formation d'une certaine espèce chimique, notamment des groupements oxydés et des alcools. Vu que l'avancement d'une réaction, en l'occurrence la scission de chaînes polymères (exprimée par l'augmentation de la concentration d'une certaine espèce chimique) exhibe souvent une allure sigmoïdale, il est raisonnable de s'attendre à ce que les courbes de force de rupture des matériaux polymères présentent la même allure. En effet, les deux cordes qui ont été le plus affectées par le traitement de vieillissement naturel, à savoir celles en polypropylène et en polysteel^{MD}, présentent des courbes de force de rupture en fonction de la durée de vieillissement ayant une forme sigmoïdale. L'un des modèles les plus utilisés pour décrire ce type de courbes, en particulier celles ayant la concentration d'une espèce chimique en tant que variable dépendante, est la fonction logistique [54]. Celle-ci prend la forme suivante :

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{(\alpha + \beta x)}} \quad (7)$$

Cette équation a été choisie pour la modélisation des courbes de force de rupture en fonction de la durée de vieillissement naturel. Dans notre cas, la fonction logistique prend la forme suivante :

$$F_{rupt} = \frac{F_{rupt0} - F_{rupt\infty}}{1 + \left(\frac{t}{t_0}\right)^p} + F_{rupt\infty} \quad (8)$$

où :

F_{rupt} est la force de rupture de la corde au temps t ;

F_{rupt0} est la force de rupture de la corde à l'état neuf;

$F_{rupt\infty}$ est la valeur de force de rupture vers laquelle tend la courbe lorsque la durée de vieillissement devient infiniment longue;

t est la durée de vieillissement;

t_0 est le temps pour lequel F_{rupt} est la moitié de l'écart entre F_{rupt0} et $F_{rupt\infty}$; et

p est une constante.

Il faut se rappeler que la courbe correspondant au kernmantle ne peut pas être décrite par l'équation (8), car sa force de rupture est censée demeurer constante tout au long du traitement de vieillissement et ne pas afficher l'allure sigmoïdale que l'on aperçoit chez les courbes de force de

rupture du reste des cordes. Les valeurs $F_{rupt\infty}$, t_0 , et p sont calculées pour chaque courbe au moyen d'une régression de moindres carrés. Les calculs correspondants sont faits par des méthodes numériques à l'aide de l'outil SOLVEUR du logiciel EXCEL (Microsoft Corporation). Au tableau 8, on montre la valeur des paramètres $F_{rupt\infty}$, t_0 , et p obtenus à l'issue de la régression pour chaque type de corde. Aux figures 51 à 56, on montre les courbes de force de rupture en fonction de la durée de vieillissement obtenues expérimentalement et le modèle correspondant calculé à l'aide de l'équation logistique. Le seuil de force minimal de 27 kN établi par la norme CAN/CSA Z259 est aussi inclus dans le graphique (illustré par la ligne horizontale).

Tableau 8. Paramètres de l'équation logistique obtenus par régression des moindres carrés.

Paramètre	Type de corde					
	Polyamide	Multiline	Polyester	Polypropylène	Polyéthylène	Polysteel ^{MD}
P	1,51	3,43	5,55	2,26	8,49	4,60
t_0 (mois)	13,57	21,91	11,74	15,11	13,99	9,79
$F_{rupt\infty}$ (kN)	24,70	34,28	29,68	-1,39	21,60	20,07

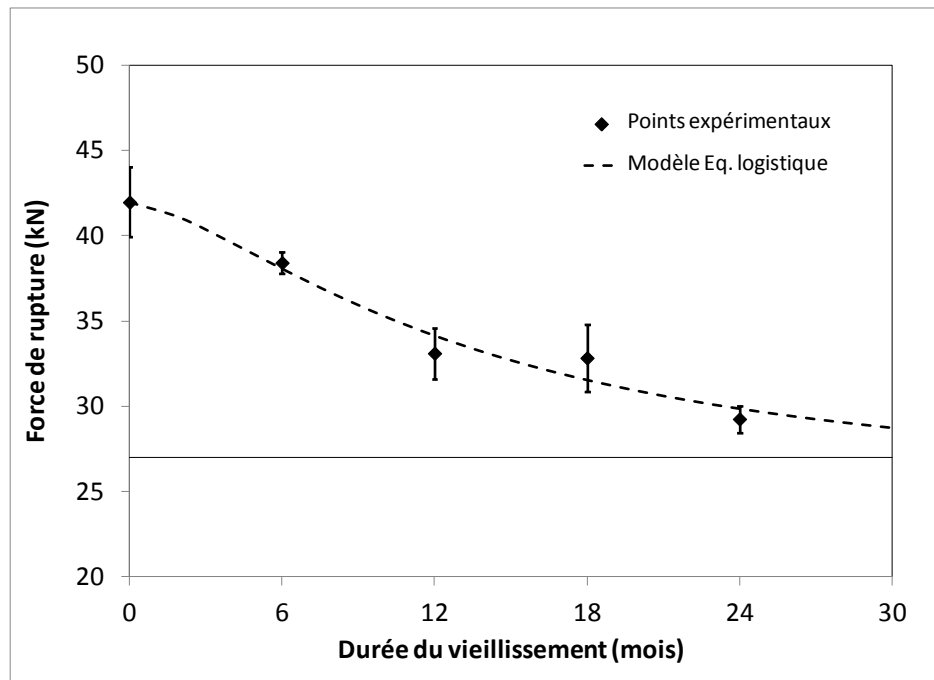


Figure 51. Force de rupture en fonction de la durée de vieillissement et son modèle correspondant pour les cordes en polyamide.

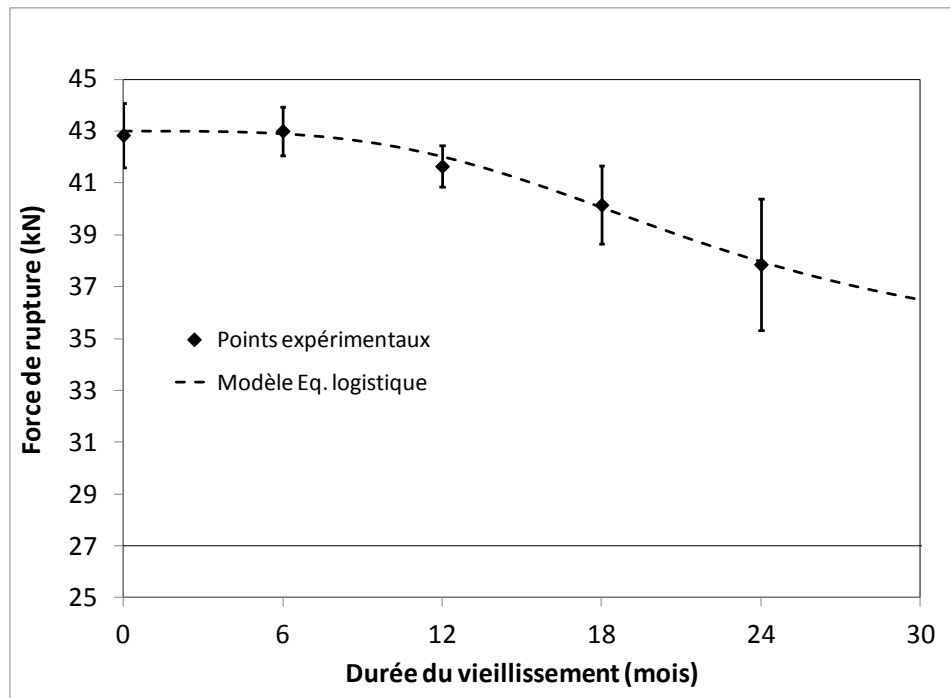


Figure 52. Force de rupture en fonction de la durée de vieillissement et son modèle correspondant pour les cordes en multilaine.

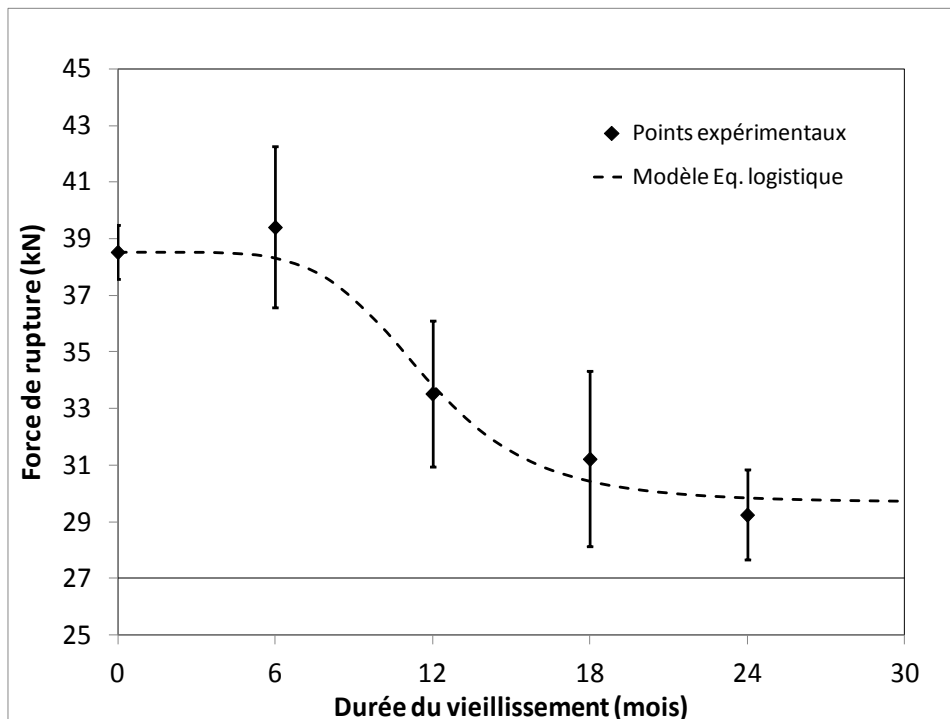


Figure 53. Force de rupture en fonction de la durée de vieillissement et son modèle correspondant pour les cordes en polyester.

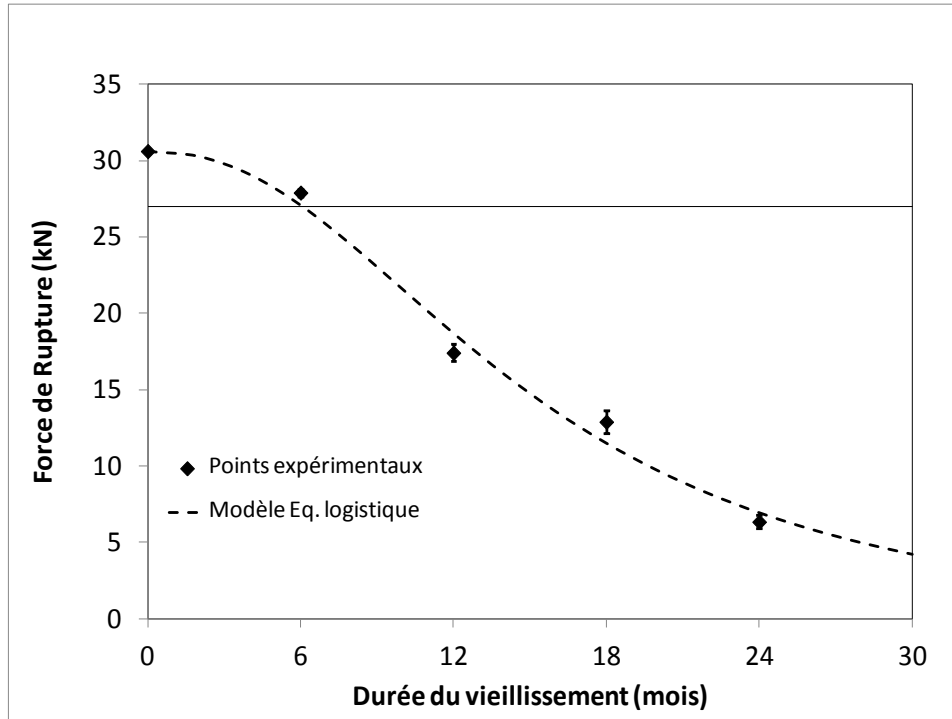


Figure 54. Force de rupture en fonction de la durée de vieillissement et son modèle correspondant pour les cordes en polypropylène.

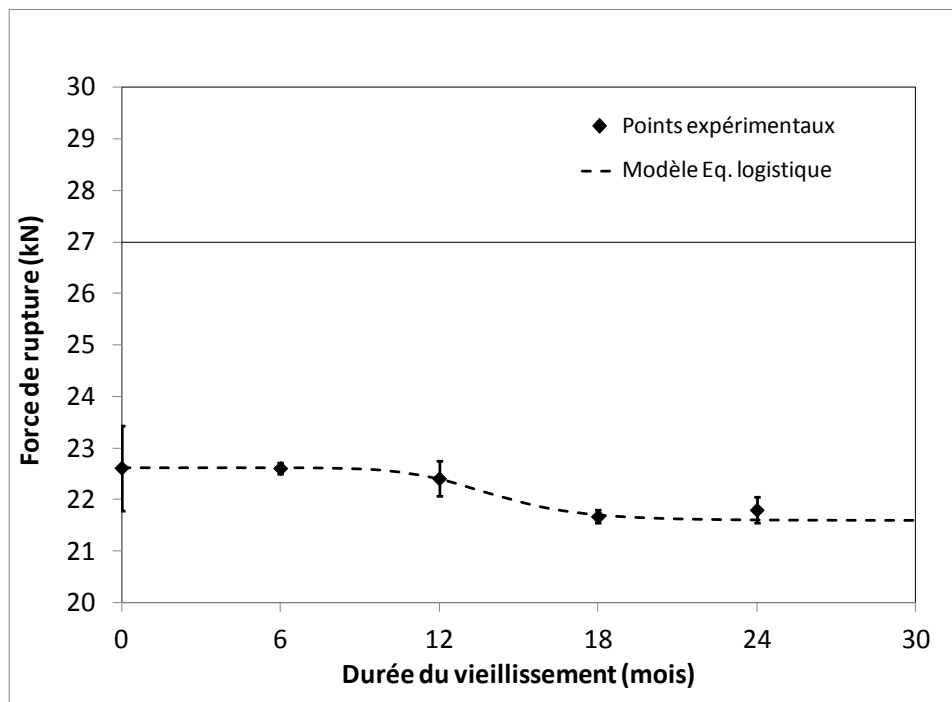


Figure 55. Force de rupture en fonction de la durée de vieillissement et son modèle correspondant pour les cordes en polyéthylène.

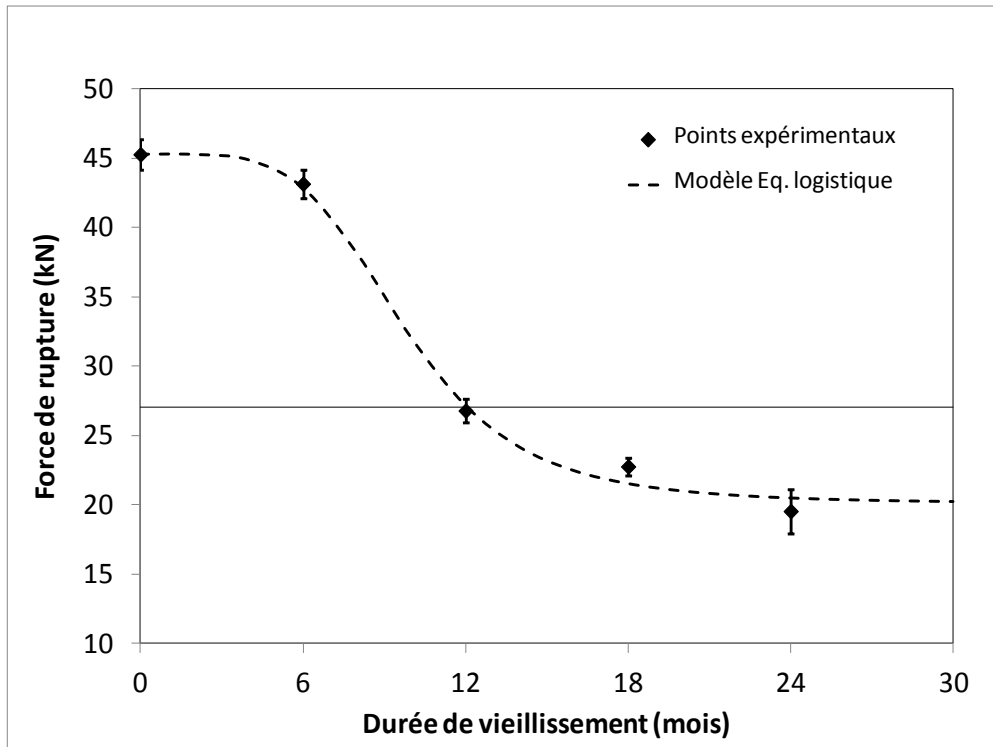


Figure 56. Force de rupture en fonction de la durée de vieillissement et son modèle correspondant pour les cordes en polysteel^{MD}.

D'après l'équation (7), le temps nécessaire à une corde pour atteindre le seuil minimal de force de rupture, t_{crit} , est donné par l'équation suivante :

$$t_{crit} = t_0 \left(\frac{F_{rupt0} - F_{rupt\infty}}{F_{rupt} - F_{rupt\infty}} - 1 \right)^{\frac{1}{p}} \quad (9)$$

en remplaçant F_{rupt} par 27 kN et avec F_{rupt0} , $F_{rupt\infty}$, t_0 et p ayant été définis au préalable. Il faut noter que pour les cordes en polyester et en multiline, le paramètre $F_{rupt\infty}$ obtenu à l'issue de la régression, c'est-à-dire la valeur de force de rupture que le modèle prédit pour des expositions infiniment longues, est supérieur à 27 kN (voir tableau 8). Cela signifie que, d'après le modèle choisi, le polyester et le multiline n'atteindront jamais le seuil de force de rupture minimale. Les cordes en polyéthylène, pour leur part, se trouvent dès le départ au-dessous de ce seuil. Les cordes en polypropylène, en polysteel^{MD} ou en polyamide sont, par conséquent, les seules pour lesquelles le modèle fournit une durée de vieillissement critique pour atteindre le seuil minimal de force de rupture. Le tableau 9 montre les valeurs de t_{crit} calculées à l'aide de l'équation (9).

Tableau 9. Durée de vieillissement critique calculée au moyen de l'équation logistique.

	Polyamide	Polypropylène	Polysteel ^{MD}
t_{crit} (mois)	46,92	6,07	12,09

En ce qui concerne l'extrapolation de la durée de vie en service des cordes étudiées (ici le temps de fin de vie est la durée d'exposition pour laquelle la force de rupture en traction tombe au-dessous du seuil exigé par la famille de normes CAN/CSA Z259), on voit donc que, selon le modèle, les cordes en multiligne et celles en polyester peuvent être exposées aussi longtemps que l'on veut sans jamais rencontrer les critères de fin de vie, tandis qu'il faut environ quatre ans pour que les cordes en polyamide ne remplissent plus les exigences en matière de force de rupture minimale. Ces résultats concordent avec les essais de rupture des cordes vieilles en laboratoire, dans lesquels on voyait que la résistance des cordes en polyester se tenait au-dessus de 27 kN au bout de trois mois d'exposition dans la chambre de vieillissement à lampes de Xénon, alors que la résistance du polyamide tombait au-dessous de ce seuil critique après deux mois d'exposition (voir tableau 4). Pour les cordes faites en polypropylène et celles faites en polysteel^{MD}, le temps de fin de vie est atteint pendant la durée des traitements de vieillissement, de sorte qu'aucune extrapolation n'est requise. Les cordes en kernmantle et celles en polyéthylène constituent des cas exceptionnels où la résistance en traction de la corde n'est pas affectée par les traitements de vieillissement. Il convient de rappeler que même si le modèle de l'équation (8) prédit un temps de service infiniment long pour les cordes en kernmantle, multiligne et polyester, il est fortement déconseillé de les utiliser indéfiniment. Une première mesure de précaution importante serait de surveiller de près le comportement de ces cordes dès que le temps critique maximal selon l'équation (8) est atteint, par exemple, quatre ans pour les cordes en polyamide.

5. CONCLUSIONS

Les principaux objectifs de cette étude étaient de connaître l'effet que l'exposition prolongée aux intempéries a sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques des cordes couramment utilisées comme cordes d'assurance verticales et de construire un modèle mathématique prédictif basé sur le comportement de la force de rupture en fonction de la durée de vieillissement d'un ensemble de cordes : polyamide, multiline, polyester, polypropylène, polyéthylène, polysteel^{MD} et kernmantle. De même, on voulait acquérir de nouvelles connaissances sur les mécanismes de dégradation qui entraînent la perte graduelle de résistance en traction observée lors de la caractérisation mécanique de ces cordes.

À la lumière des résultats obtenus lors des essais de rupture en traction, les cordes étudiées peuvent être classées en trois catégories (tableau 10):

- 1. Cordes pour lesquelles l'effet des traitements de vieillissement est négligeable.** Dans cette catégorie, on retrouve les cordes en kernmantle et celles en polyéthylène. Pour ces types de cordes, le test statistique de Student révèle qu'il n'y a pas de différence significative entre la force de rupture des échantillons à l'état neuf et de ceux soumis à 24 mois d'exposition en plein air. Ces cordes exhibent le meilleur comportement vis-à-vis du traitement de vieillissement parmi l'ensemble de celles ayant fait l'objet de cette étude. Il faut néanmoins préciser que la valeur de la force de rupture des cordes en polyéthylène à l'état neuf ne rencontre pas le critère de résistance minimale exigée par les normes CSA à l'état neuf, de sorte que ce matériau ne peut pas être utilisé pour la fabrication de cordes d'assurance verticales.
- 2. Cordes qui exhibent une perte modérée de résistance en traction à l'issue du traitement de vieillissement.** Les cordes comprises dans cette catégorie sont celles en multiline, en polyamide ou en polyester. L'exposition aux intempéries entraîne une diminution repérable de la force de rupture de la corde à la fin du traitement de vieillissement, ce qui n'empêche pas la valeur de force de rupture résiduelle de tout de même rencontrer les exigences des normes CSA. Pourtant, il faut se rappeler que la méthode de construction des cordes en multiline est différente, car les torons qui les constituent sont renforcés par des fibres de polypropylène.
- 3. Cordes qui exhibent une perte importante de résistance en traction comme résultat de l'exposition aux intempéries.** Cette catégorie compte les cordes en polypropylène et celles en polysteel^{MD}. Le traitement de vieillissement entraîne une diminution significative de la résistance en traction de ces cordes, si bien que la valeur de force de rupture tombe au-dessous du seuil minimal requis par la norme avant la fin du traitement de vieillissement. Ces cordes offrent la pire performance de l'ensemble des cordes analysé et leur utilisation n'est pas recommandée.

Il faut aussi prendre en compte que la composition des cordes disponibles sur le marché peut changer (teneur de stabilisants UV, adjuvants antioxydants, etc.). Cela peut avoir une influence sur le comportement des cordes face au vieillissement.

Tableau 10. Classement des cordes vieilles.

Catégorie 1	Catégorie 2	Catégorie 3
Perte négligeable en résistance après traitement de vieillissement naturel	Perte modérée en résistance après traitement de vieillissement naturel	Perte importante en résistance après traitement de vieillissement naturel
Kernmantle	Multiline	Polypropylène
Polyéthylène	Polyamide Polyester	Polysteel ^{MD}

Selon les résultats des essais de caractérisation, le polyamide et le polyester constituent un choix convenable lors de la sélection de matériaux pour fabriquer des cordes d'assurance verticales. Les résultats des essais de rupture effectués sur des cordes vieilles en laboratoire montrent que le polyester a une meilleure performance en termes de rétention de résistance mécanique par rapport au polyamide. À la lumière des résultats des essais de traction, le polyester semble être un meilleur choix que le polyamide pour la fabrication des cordes à trois torons torsadés. En revanche, l'utilisation des polyoléfinés (polyéthylène, polypropylène), à titre de composants porteurs de charge dans les équipements de protection et dans des situations où la vie humaine doit être protégée, est fortement déconseillée.

Les essais de caractérisation physico-chimique nous ont permis d'identifier les mécanismes de dégradation qui mènent à la perte de propriétés mécaniques pour chaque type de fibre (figure 57). Ainsi, des produits d'oxydation ont été repérés au cours des traitements pour la totalité des fibres analysées, ce qui indique que toutes les cordes ont fait l'objet de réactions d'oxydation. Cependant, ces réactions d'oxydation ont des conséquences différentes sur la masse molaire des fibres selon le type de corde. Ainsi, l'oxydation entraîne de faibles diminutions de la masse molaire pour le polyamide, le polysteel^{MD} et, possiblement, le polyester, tandis que la réduction de la masse molaire est beaucoup plus significative dans le cas du polypropylène. La masse molaire des fibres de polyéthylène, par contre, augmente à la suite du traitement de vieillissement. Outre les processus de dégradation chimique, les cordes en polyamide subissent une densification du matériau en raison de l'augmentation de la cristallinité des fibres. Cela entraîne une réduction visible de la longueur des cordes. Les cordes en polypropylène (et dans une moindre mesure celles en polysteel^{MD}) exhibent une décoloration prononcée pendant l'exposition en plein air. Cette perte de teinte constitue une indication visuelle du processus de dégradation chimique.

Les courbes de force de rupture en fonction de la durée de vieillissement ont été modélisées convenablement à l'aide de l'équation logistique pour chaque type de corde à l'exception de celle en kernmantle. D'après le modèle formulé, la force de rupture des cordes en multiline et de celles en polyester, ne tombe jamais au-dessous de la valeur critique établie dans les normes CAN/CSA.. Le modèle logistique convient bien pour le polyamide, le polypropylène et le polysteel, mais pas pour le kernmantle, le multiline et le polyester. On conseille donc d'être spécialement attentif au comportement des cordes multiline et polyester à partir de quatre ans de service.

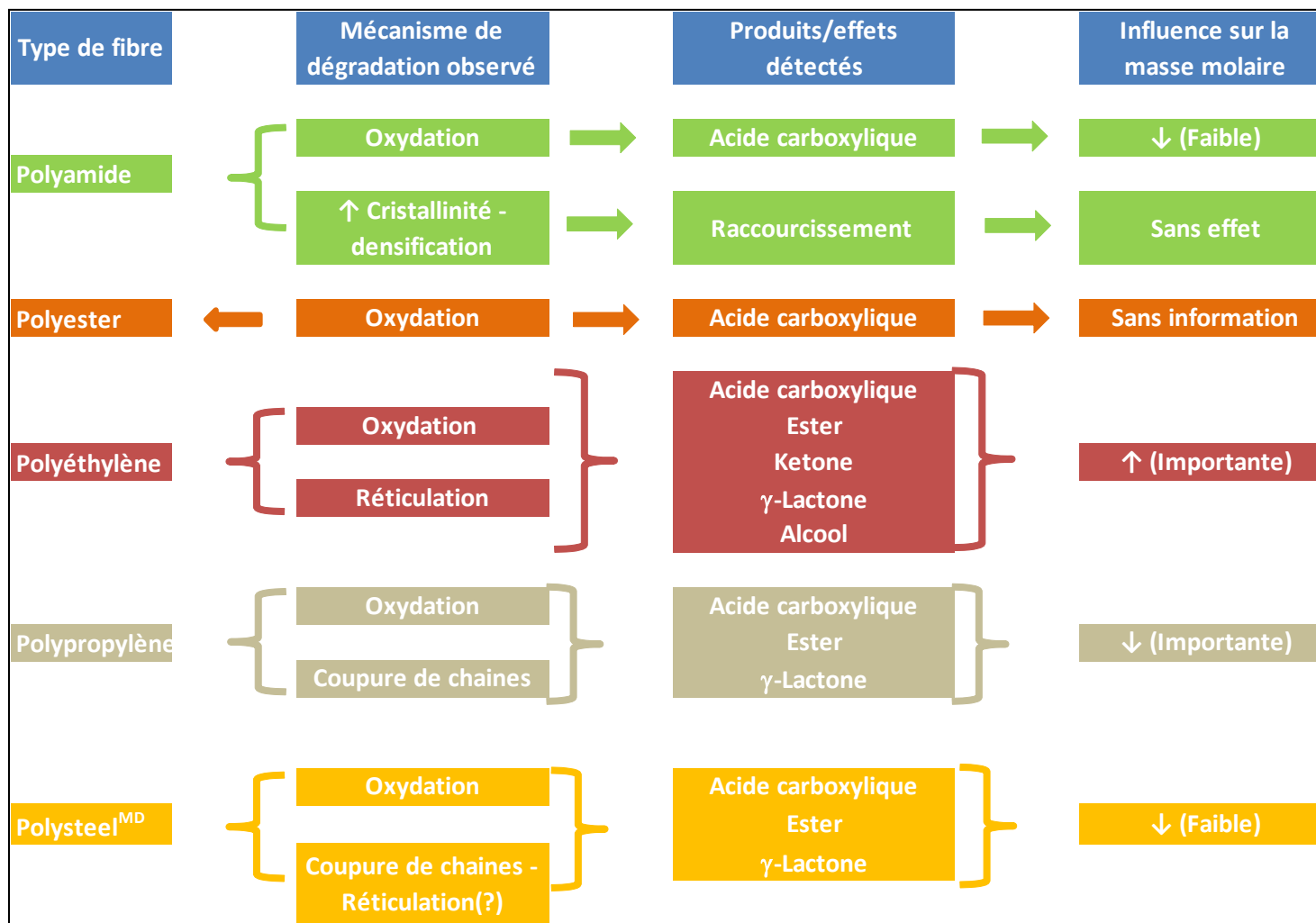


Figure 57. Schéma illustrant les conclusions tirées des essais de caractérisation physico-chimique.

6. REMARQUES ET RECOMMANDATIONS

Les objectifs de cette étude étaient de connaître l'effet que l'exposition prolongée aux intempéries a sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques des cordes couramment utilisées pour la fabrication de lignes de vie verticales et de formuler, à partir des données expérimentales colligées, un modèle mathématique pour estimer la résistance résiduelle de ces cordes. La sécurité des travailleurs utilisant des cordes soumises aux effets des agents de dégradation environnementaux tels que le rayonnement solaire et l'humidité qui réduisent la performance des cordes constituait la motivation à entreprendre une telle étude. En termes pratiques, cette étude a abouti aux objectifs visés, car on dispose désormais d'un modèle validé statistiquement pour prédire la résistance mécanique des cordes étudiées en fonction de leur durée d'exposition en plein air. De plus, des données très utiles à l'égard des mécanismes de dégradation physico-chimiques des matériaux visés par l'étude ont été colligées. Il faut préciser néanmoins qu'en raison de leur nature empirique, la validité du modèle développé se borne aux types de cordes étudiées, c'est-à-dire à des cordes ayant le même diamètre, la même fabrication et qui sont composées du même type de fibres. Puisque les fabricants offrent des cordes pour des équipements de sécurité similaires au niveau des matériaux et construction, cette limitation n'est pas aussi restrictive qu'elle pourrait le laisser croire.

Lors de la caractérisation physico-chimique des cordes, la mesure des masses molaires s'est avérée très compliquée. Une façon de contourner ce problème a été d'utiliser un viscosimètre capillaire pour les filaments en polyamide et ceux en polyester, mais comme mentionné dans la section « Résultats », les contraintes de cisaillement à l'intérieur du capillaire étaient trop importantes pour en tirer des valeurs de viscosité valables. Une méthode alternative était de se servir d'un viscosimètre rotationnel, mais la quantité de solvant requise pour effectuer ces mesures était trop importante pour que cette méthode soit viable du point de vue des coûts qu'elle nécessite. Dans le cas des fibres que l'on pouvait faire fondre, comme celles de polyéthylène, de polypropylène et de polysteel^{MD}, des analyses en rhéométrie ont pu être effectuées pour estimer des rapports relatifs de masse molaire, mais encore là, il n'y avait pas moyen d'obtenir les valeurs de masse molaire absolues.

En ce qui concerne l'étude de la diffusion des réactifs de la surface vers l'intérieur des cordes (y compris la profondeur de la couche oxydée), les difficultés en matière expérimentale étaient encore plus complexes étant donné que l'échantillon n'est pas un milieu continu. Les observations ont toutefois permis de constater comment les fibres qui composent les torons s'éparpillaient lorsqu'il s'agissait de les trancher en sections transversales pour permettre leur analyse. Une nouvelle approche expérimentale devra donc être développée avant de pouvoir s'attaquer au problème de l'hétérogénéité du vieillissement en fonction de l'épaisseur des cordes.

Outre les problèmes expérimentaux rencontrés lors de la caractérisation physico-chimique des fibres, cette étude n'a pas abordé le sujet de l'influence du type de construction de la corde sur ses propriétés mécaniques à la suite des traitements de vieillissement. En effet, on a vu comment les cordes en kernmantle, avec leur construction « âme-gaine », exhibent un excellent comportement en vieillissant, en dépit du fait qu'elles sont composées de fibres de polyester et de polyamide, matériaux qui sont enclins à se dégrader chimiquement lorsqu'ils sont exposés au rayonnement solaire et à l'humidité. L'étude de l'influence de la construction de la corde sur la

résistance mécanique après vieillissement relève d'un domaine autre que celui de la dégradation chimique, comme la mécanique de rupture des composites, ce qui allait au-delà de la portée de ce travail.

Il faut aussi noter que les essais de rupture qui ont donné lieu au modèle de prédiction ont été menés en appliquant une sollicitation statique. Or, on peut présumer que lors de l'arrêt d'une chute accidentelle sur un chantier, la sollicitation subie par la corde prend plutôt la forme d'un impact, c'est-à-dire, une contrainte élevée appliquée pendant un intervalle de temps très court. De plus, le vieillissement et la dégradation des cordes dues à l'utilisation n'ont pas été abordés dans le cadre de cette étude. La combinaison des effets des conditions environnementales et d'usure due à l'utilisation de la corde accélérera le vieillissement et la dégradation de la corde. La réalisation d'une étude des propriétés en impact des cordes vieilles et utilisées sur les chantiers serait donc un complément à la présente étude.

Enfin, il faut noter que l'ajustement de courbes au moyen de méthodes numériques présente des problèmes inhérents, comme ce fut le cas pour le polypropylène. En effet, d'après le modèle pour cette corde, la force de rupture pour des expositions très longues s'approche d'une valeur négative (voir tableau 8), ce qui, dans la réalité, ne pourrait avoir lieu. La fiabilité du modèle aurait augmenté, évidemment, avec un plus grand nombre de points disponibles pour faire la régression, mais le fait d'augmenter la durée du traitement de vieillissement n'est pas une option séduisante du point de vue technologique puisque le but du modèle est justement d'extrapoler la résistance mécanique à des durées d'exposition qui ne sont pas envisageables d'un point de vue pratique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S-2.1, r.4. « *Code de sécurité pour les travaux de construction du Québec* ». Les Publications du Québec, Gouvernement du Québec. Québec. 2014.
- [2] OSHA. « *Part 1926 Subpart M CFR 1926.500 - Fall Protection for the Construction Industry* ». Occupational Safety and Health Administration. U.S. Department of Labor, Washington, DC. 1998.
- [3] RSST. Règlement sur la santé et la sécurité du travail. Les Publications du Québec. Gouvernement du Québec. Québec. 2014.
- [4] OPPBTP. « *Les équipements individuels de protection contre les chutes* ». 16 p. Organisme Professionnel de Prévention du Bâtiment et des Travaux Publics, Boulogne-Billancourt, France. 1984.
- [5] Dubreuil, J. « S.V.P., Arrêtez la Chute ». *Convergence*, Vol 27, n° 2, 2011, p. 8-9.
- [6] Boulé, J. « Planifier le travail en hauteur et viser plus haut...sans ses pratiques sécuritaires ». *Convergence*, Vol 27, n° 2, 2011, p. 4-5.
- [7] Portail Québec-Actualité gouvernementale - Fil de Presse - Entre 2007 et 2011, au Québec, 55 travailleurs sont décédés à la suite d'une chute de hauteur - Décès d'un travailleur à Fermont : la CSST identifie une méthode de travail inappropriée et une gestion déficiente des opérations de réparation des conduits. Repéré à http://www.csst.qc.ca/actualites/2013/Pages/23_janvier_sept_iles.aspx.
- [8] Cattapan, F. « 700 chutes sur les chantiers de construction en 2013, c'est trop! ». Repéré à <http://www.quebechebdo.com/Actualites/2014-05-05/article-3713640/700-chutes-sur-les-chantiers-de-construction-en-2013,-cest-trop!/1>.
- [9] Lebeau, M., Duguay, P. et Boucher, A. « Indicateurs quinquennaux, Québec 2005-2007 - Les chutes de hauteur et sauts à un niveau inférieur : Coûts des lésions ». Document interne, IRSST, Montréal, Québec, 2008.
- [10] « *Chutes de hauteur : Tous concernés* ». Prévention BTP, Numéro spécial 159, décembre 2012.
- [11] Arteau, J. et Lan., A. « *Essais sur des cordes d'assurance verticales, des planches de laveur de vitres, des ceintures de sécurité, des cordons d'assujettissement, des boucles faites de câbles d'acier ϕ 5/16 po* ». IRSST, 1996.
- [12] CAN/CSA Z259.2.5-12. « *Dispositifs antichutes et cordes d'assurance verticales* ». Norme nationale du Canada - Canadian Standards Association, Rexdale, Ontario, 2012.
- [13] Veasy, D.A., L.C. McCormick, B.M. Hilyer, K.W. Oldfield, S. Hansen et T. Krayner. « *Confined Space Entry and Emergency Response* ». John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey, 2006. p. 512.
- [14] Struik, L.C.E. « *Aging, Physical* ». Dans *Encyclopedia of Polymers Science and Engineering*, vol. 1, Francis, M. H. (éd.), New York: John Wiley and Sons, 1985, p. 595-611.

- [15] Carlsson, D.J. et D.M. Wiles. « Dégradation ». Dans *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. 4, Francis, M. H. (éd.), New York: John Wiley and Sons, 1985, p. 630-697.
- [16] Verdu, J. « Vieillesse chimique des plastiques: Aspects généraux ». Dans *Techniques de l'ingénieur, traité plastiques et composites*. T.I. éditeur. Paris, 2002, 14 p.
- [17] Hawkins, W.L. « Oxidative degradation of high polymers ». *Oxidation and combustion reviews*, vol. 1, 1965, p. 169-221.
- [18] Vink, P. et T.J. Van Veen « The mechanism of u.v. stabilization of polypropylene films by 2-hydroxy-4-octyloxybenzophenone ». *Eur. Polym. J.*, vol. 14, 1978, p. 533-537.
- [19] Kollmann T.M. et D.G.M. Wood « Effects of variation in light intensity on the photooxidation of polypropylene ». *Polym. Eng Sci.*, vol. 20, 1980, p. 284-287.
- [20] François-Heude, A., E. Richaud, E. Desnoux et X. Colin « Influence of temperature, UV-light wavelength and intensity on polypropylene photothermal oxidation ». *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 100, 2014, p. 10-20.
- [21] Fayolle, B., E. Richaud, J. Verdu et F. Farcas « Embrittlement of polypropylene fiber during thermal oxidation ». *J. Mater. Sci.*, vol. 43, 2008, p. 1026-1032.
- [22] Hsu, Y-C., M.P. Weir, R.W. Truss, C.J. Garvey, T.M. Nicholson et P.J. Halley « A fundamental study on photo-oxidative degradation of linear low density polyethylene films at embrittlement ». *Polymer*, vol. 53, 2012, p. 2385-2393.
- [23] Gulmine, J.V., P.R. Janissek, H.M. Heise et L. Akcelrud « Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering ». *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 79, 2003, p. 385-397.
- [24] Mohammadian, M., N.S. Allen, M. Edge et K. Jones « Environmental degradation of poly(ethylene terephthalate) ». *Textile Res. J.*, vol. 61, 1991, p. 690-696.
- [25] Sammon, C., J. Yarwood et N. Everall « An FT-IR study of the effect of hydrolytic degradation on the structure of thin PET films ». *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 67, 2000, p. 149-158.
- [26] Day, M. et D.M. Wiles « Photochemical degradation of poly(ethylene terephthalate). I. Irradiation experiments with the Xenon and Carbon arc ». *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 16, 1972, p. 175-189.
- [27] Day, M. et D.M. Wiles « Photochemical degradation of poly(ethylene terephthalate). II. Effect of wavelength and environment on the decomposition process ». *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 16, 1972, p. 191-202.
- [28] Day, M. et D.M. Wiles « Photochemical degradation of poly(ethylene terephthalate). III. Determination of decomposition products and reaction mechanism ». *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 16, 1972, p. 213-215.
- [29] Thominet, F., I. Merdas et J. Verdu. « Ageing of PA 11 pipes in CO₂ medium : A tool to predict their lifetime ». *Proceedings of the International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering - OMAE*, vol. 3, 2002, p 15-21.

- [30] Mod Ishak, Z.A. et J.P. Berry « Hygrothermal aging studies of short carbon fiber reinforced nylon 66 ». *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 51, 1994, p. 2145-2155.
- [31] Crank, J. et P.S. Park « Diffusion in high polymers: some anomalies and their significance ». *Trans. Faraday Soc.*, vol. 47, 1951, p 1072-1084.
- [32] Illing, T., M. Schoßig, C. Bierögel et W. Grellmann « Influence of hygrothermal aging on dimensional stability of thin injection-molded short glass fiber PA6 materials ». *J. Appl. Polym. Sci.*, 2015 DOI 10.1002/app.42245.
- [33] Starkweather Jr., H.W. « The sorption of water by nylons ». *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 2, 1959, p. 129-133.
- [34] Sudduth, R.D. « Hydrolysis effects on the molecular weight degradation of condensation polymers as estimated from their prior drying condition ». *Polym. Eng.Sci.*, vol. 36, 1996, p. 2135-2141.
- [35] Bernstein, R., D.K. Kerzon et K.T. Gillen « Nylon 6.6 accelerated aging studies: thermal-oxidative degradation and its interaction with hydrolysis ». *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 88, 2005, p. 480-488.
- [36] Angelloz, C., L. Caramaro, P. Laine, et J. Vaija « Comportement au vieillissement de fibres textiles synthétiques composantes de sangles, élingues et cordes toronnées ». NS 258, INRS. 2005.
- [37] De Vries, K. L., D. Gustaveson et R. Smith « Review of Experimental Investigations of Molecular Phenomena Associated with fracture in Polymers ». Dans *Durability of macromolecular materials* (Miami Sept. 11-14 1978). Washington, DC: American Chemical Society. 1978, p. 199-209.
- [38] Zhurkov, S.N., V.A. Zakrevskii, V.E. Korsukov et V.S. Kusenko « Mechanism of submicrocrack generation in stressed polymers ». *Journal of polymers science part A-2: Polymer physics*, vol. 10, 1972, p. 1509-1520.
- [39] Terselius, B., U.W. Gedde, et J.-F. Jansson « Mechano-Chemical Phenomena in Polymers ». Dans *Failure of Plastics*. Bristow, W. et R.D. Corneliussen (éds). New York, Hanser Publishers, 1986, p. 273-286.
- [40] Peterlin, A. « Fracture of fibrous polymers ». *Polymer engineering and science*, vol. 18, n° 14, 1977, p. 1062-1067.
- [41] Kausch, H.H. et J.G. Plummer « The Role of Individual Chains in Polymer Deformation ». *Polymer*, vol. 35, n° 18, 1994, p. 3848-3857.
- [42] Senthil Kumar, R. « Textiles in ropes ». Dans *Textiles for industrial applications*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2013.
- [43] CI 1500-02, « *Tests Methods for Fiber Rope* ». Cordage Institute, Wayne, PA, 2006.
- [44] ASTM G155-04, « *Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non Metallic Materials* ». American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2004.
- [45] Campbell, D. et J.R. White « *Polymer characterization, physical techniques* ». 1st ed. New York: Chapman and Hall, 1989, 362 p.

- [46] Grossetête, T., A. Rivaton, J.L. Gardette, C.E. Hoyle, M. Ziemer, D.R. Fagerburg et H. Clauberg « Photochemical degradation of poly(ethylene terephthalate)-modified copolymer ». *Polymer*, vol. 41, 2000, p. 3541-3554.
- [47] George, G.A. « Weathering of Polymers ». *Mater. Forum*, vol. 19, 1995, p. 145-161.
- [48] Dole, P. et J. Chauchard « Thermooxidation of poly(ethylene-co-methyl acrylate) and poly(methyl acrylate) compared to oxidative thermal aging of polyethylene ». *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 56, 1996, p. 63-72.
- [49] Teissède, G., J.F. Pilichowski et J. Lacoste « Photoageing of polyolefins. I. Photolysis of low molecular weight hydroperoxide at $\lambda \geq 300$ nm ». *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 45, 1994, p. 145-153.
- [50] Gugumus, F. « Formation of Ester Functional Groups in Oxidizing Polymers ». *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 65, 1999, p. 5-13.
- [51] Holmstrom, A. « The Course of Thermooxidative Degradation of LD and HD Polyethylene under Accelerated Testing Conditions ». *ACS Symposium Series*, vol. 95, 1978, p. 45-62.
- [52] Valldeperas-Morell, J. et Carrillo-Navarrete, F. « Colour fastness ». Dans *Understanding and improving the durability of textiles*. Éd. Patricia A. Annis, Woodhead Publishing Limited in Association with the textile institute Sawston, Cambridge UK, 2012.
- [53] Verdu, J., X. Colin, B. Fayolle et L. Audouin. « Methodology of Lifetime Prediction in Polymer Aging ». *Journal of testing and evaluation*, vol. 35, n° 3, 2006, p. 1-8.
- [54] Christopoulos, A. et M.J. Lew « Beyond Eyeballing: Fitting Models to experimental Data ». *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*, vol. 35, n° 5, 2000, p. 359-391.